

Extracción Supercrítica de Manteca de Cacao a Escala de Planta Piloto

por:

Carlos César Cabezas Córdoba

Ing. Químico, M. Sc.

*Disertación para optar al título de Doctor en Ingeniería
Área de énfasis: Ingeniería Química*

Director

Gustavo Eduardo Bolaños Barrera

Ing. Químico, M.Sc., Ph.D.

Profesor titular, Escuela de Ingeniería Química.



**Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química
Santiago de Cali, Mayo de 2018**

Resumen

En esta disertación se consideró la extracción con dióxido de carbono supercrítico de manteca de cacao a partir del polvo de cacao a nivel de planta piloto. Inicialmente se efectuó el diseño y la construcción de una planta piloto prestando especial interés a los recipientes a presión, para los cuales se desarrolló una metodología que permite agilizar su dimensionamiento y se consideraron diferentes aspectos relativos a la seguridad. Durante el arranque de la planta se estableció el procedimiento de operación y se determinaron los valores de algunas variables claves en el funcionamiento de la planta.

Se efectuó un estudio de extracción supercrítica de manteca de cacao con el objetivo de determinar la influencia del empaquetamiento, del polvo de cacao, la densidad del dióxido de carbono y el tiempo de extracción sobre el rendimiento de la extracción supercrítica de la manteca de cacao. También se estudió la posibilidad de fraccionar la manteca de cacao durante el proceso de extracción.

Los datos recolectados durante la operación de la planta se utilizaron para evaluar la extracción supercrítica como una operación de transferencia de masa en la se expresó la cinética del proceso en términos de un coeficiente global de transferencia de masa y un pseudocoeeficiente de difusión. Se establecieron los ordenes de magnitud para los números de Reynolds, Schmidt y Sherwood que son los números adimensionales de uso característico en el escalamiento de las operaciones de transferencia de masa. Finalmente, se estableció una correlación para estos números adimensionales que resulta de utilidad para el escalado de procesos de extracción supercrítica.

Abstract

In this dissertation, the supercritical carbon dioxide extraction of cocoa butter from cocoa powder at pilot plant scale was considered. Initially, design and construction of a pilot plant was carried out, paying special attention to the pressure vessels, for which a methodology to speed up its sizing was developed, and different aspects related to safety were considered. During the start-up of the plant, the operational procedure was established and the values of some key variables of the plant were determined.

A study on the supercritical extraction of cocoa butter was carried out with the objective of determining the influence of cocoa powder packing, carbon dioxide density and extraction time on the yield of cocoa butter. A possible of fractionation of cocoa butter during the extraction process was also studied.

Data collected during the operation of the plant were used to evaluate the supercritical extraction as a mass transfer operation in which the kinetics of the process was expressed in terms of an overall mass transfer coefficient and a diffusion pseudo-coefficient. The order of magnitude the Reynolds, Schmidt and Sherwood numbers was established. Finally, a correlation for these dimensionless numbers was obtained. Such correlation is useful for scaling-up supercritical extraction processes.

Este trabajo esta dedicado a mi familia y a todos aquellos que me brindaron su apoyo moral.

Agradecimientos

La elaboración de esta disertación se hizo posible gracias a la colaboración de muchas personas y diferentes entidades, por ello quiero expresar mis sinceros agradecimientos a todos aquellos que de una u otra manera fueron partícipes de realización de este proyecto.

Al profesor Gustavo Bolaños, por la dirección del proyecto y por la buena acogida.

A Javier Fernández, Paulo Mauricio Espinosa, Julio César Diago y Aldemar Gonzáles por su motivación y su inmensa colaboración.

Al grupo de Termodinámica aplicada y fluidos supercríticos en especial a Edwin Sánchez y Camilo Pardo.

A Don Tulio Bueno por su enorme colaboración.

A Gloria Lasso.

A Norha

A Andrés Toro.

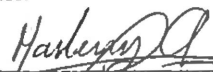
PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA

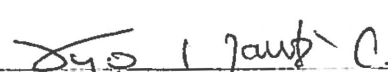
ACTA DE APROBACIÓN TESIS DOCTORAL


La Resolución No. 142 de Septiembre 9 de 1999 del Consejo Académico, exige como uno de los requisitos para optar al título de Doctor en Ingeniería, la presentación, sustentación y aprobación de la tesis doctoral ante un jurado de Tesis.

En cumplimiento de lo anterior, el aspirante **CARLOS CESAR CABEZAS CORDOBA**, código 201003566 ha presentado la Tesis Doctoral titulada **"EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA DE MANTECA DE CACAO A ESCALA DE PLANTA PILOTO"**. Área de Énfasis: Ingeniería Química, el día jueves 24 de Mayo de 2018 a las 09:30 Am, Auditorio Posgrado- Edificio 355- Escuela de Ingeniería Eléctrica y Electrónica

Jurados:


MARLENY SALDAÑA, PH.D
University of Alberta
Canadá


HUGO MARTÍNEZ, PH.D
Universidad Nacional de Colombia, sede Palmira
Colombia


LUIS IGNACIO RODRÍGUEZ, PH.D
Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá
Colombia


El jurado conceptúa que la Tesis Doctoral es:


APROBADA

En caso de que se cumplan los criterios de la resolución vigente para el otorgamiento de distinciones, el jurado conceptúa que la Tesis Doctoral es: _____

En constancia de lo anterior se firma en Santiago de Cali, el día 24 del mes de mayo de 2018.


GUSTAVO BOLAÑOS
Director de Tesis


HOWARD DIEGO RAMÍREZ MABULE
Coordinador
Posgrados Ingeniería Química


DIEGO FERNANDO MANOTAS DUQUE
Director
Programa de Doctorado en Ingeniería

VICEDECANATURA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADOS
Universidad del Valle
Cali - Universidad del Valle - A. A. 25260
Teléfono (52) 331 52 76
Correo electrónico: vdi@ingenieria@concordiavalle.edu.co
Santiago de Cali - Colombia

Tabla de Contenido

	Página
Resumen	I
Abstract	II
Dedicatoria	III
Agradecimientos	IV
Acta de Aprobación	V
Tabla de Contenido	VI
Lista de tablas	VIII
Lista de figuras	X
Nomenclatura	XII
Capítulo	
1. Introducción y Fundamentos	1
1.1. Introducción	1
1.2. El CO_2 y la extracción de manteca de cacao	3
1.3. Extracción con dióxido de carbono	4
1.4. Bosquejo de la disertación	9

2. Una Planta Piloto para Extracción Supercrítica	11
2.1. Introducción	11
2.2. Cálculo de recipientes a presión	13
2.2.1. Fatiga de materiales	17
2.2.2. Espesor mínimo de las cubiertas	17
2.2.3. Método para diseño de recipientes monobloque a presión	19
2.3. El problema de la corrosión	20
2.4. Diseño de recipientes a presión	23
2.4.1. Reservorio	23
2.4.2. Extractor	27
2.4.3. Separador ciclónico	32
2.5. Intercambiador de calor	34
2.6. Bomba	38
2.7. Enfriador (<i>Chiller</i>)	38
2.8. Planta piloto de extracción supercrítica	39
2.9. Procedimiento operacional de la planta piloto	43
2.10. Arranque de la planta piloto	45
2.11. Epílogo	51
3. Extracción de Manteca de Cacao con CO_2 Supercrítico	52
3.1. Introducción	52
3.2. Caracterización de la materia prima	53
3.2.1. Contenido de manteca de cacao	53
3.2.2. Contenido de triglicéridos	58
3.3. Cálculos de error e incertidumbre	61
3.4. Diseño experimental	63
3.5. Resultados y discusión	64
3.5.1. Variables operacionales	64
3.5.2. Rendimiento de extracción	65
3.5.3. Perfil de triglicéridos	68
3.6. Epílogo	72
4. Dinámica de la Extracción con CO_2 Supercrítico	73
4.1. Introducción	73

Tabla de Contenido

4.2. El gasto másico	75
4.3. Coeficiente global de transferencia de masa	79
4.4. Análisis dimensional	81
4.5. Torta resultante de la extracción	83
4.6. Epílogo	88
5. Conclusiones y Recomendaciones	89
5.1. Conclusiones	89
5.2. Recomendaciones	91
Apéndice	
A. Calibración del método para determinar triglicéridos	94
B. Error e incertidumbre	101
B.1. Incertidumbre en datos tipo 2	101
B.2. Incertidumbre en datos tipo 3	102
B.2.1. Volumen de la canasta	104
B.2.2. Área de la canasta	105
B.2.3. Índice de compactación	105
B.2.4. Manteca de cacao extraíble	106
B.2.5. Rendimiento de extracción	106
B.2.6. Tasa de extracción de manteca de cacao	106
B.2.7. Tasa específica de extracción	107
B.2.8. Tasa volumétrica de extracción	107
B.3. Prueba de normalidad de los datos	107
B.3.1. Gráficos de probabilidad	108
C. Colección de datos experimentales	110
D. Equipos y materiales	118

Lista de tablas

1.1. Datos de operación y rendimiento de extracción supercrítica de manteca de cacao obtenidos de la literatura.	8
2.1. Criterios de falla elástica y su aplicación a cilindros de pared gruesa. . .	15
2.2. Resumen de cálculo de los recipientes a presión. Material: Acero AISI 316. . .	21
2.3. Composición química y propiedades mecánicas de los aceros AISI 316 y 4340.	22
2.4. Velocidad de flujo en el separador ciclónico durante la descompresión cuando $d = 3.175\text{ mm}$	34
2.5. Propiedades termofísicas utilizadas en el cálculo del intercambiador de calor.	36
2.6. Especificaciones técnicas del intercambiador de calor.	36
2.7. Dimensionamiento del intercambiador de calor.	37
3.1. Contenido de manteca de cacao obtenida del polvo de cacao.	56
3.2. Análisis de varianza de los datos del contenido de manteca de cacao. . .	57
3.3. Características de los cinco principales triglicéridos en la manteca de cacao. . .	58
3.4. Determinación de triglicéridos por RP-HPLC reportados en la literatura. . .	59
3.5. Condiciones experimentales para la separación de triglicéridos por HPLC. . .	60
3.6. Tiempo de retención de los triglicéridos y su ventana de detección. . . .	60
3.7. Comparación de la distribución de los cinco principales triglicéridos. . .	61
3.8. Experimento factorial fraccionado 2_{III}^{3-1}	64
3.9. Incertidumbre de las variables operacionales.	65
3.10. Estimación de los efectos en el diseño experimental.	65
3.11. Análisis de varianza del experimento factorial fraccionado 2_{III}^{3-1}	68
3.12. Perfil de triglicéridos en la manteca de cacao. Porcentaje (% m/m). . .	70

4.1. Gasto y flujo másico a la salida del extractor.	78
4.2. Coeficiente global de transferencia de masa.	80
4.3. Números adimensionales.	83
C.1. Datos tomados en el tratamiento (1).	110
C.2. Resultados obtenidos en el tratamiento (1).	111
C.3. Datos tomados en el tratamiento ac.	112
C.4. Resultados obtenidos en el tratamiento ac.	113
C.5. Datos tomados en el tratamiento bc.	114
C.6. Resultados obtenidos en el tratamiento bc.	115
C.7. Datos tomados en el tratamiento ba.	116
C.8. Resultados obtenidos en el tratamiento ba.	117

Lista de figuras

1.1. Diagrama simplificado del proceso de extracción supercrítica con dióxido de carbono	5
1.2. Diagrama densidad vs temperatura para el dióxido de carbono.	7
2.1. Diagrama de flujo de la planta piloto para extracción supercrítica . . .	12
2.2. Comparación del factor de máximo esfuerzo de las teorías elásticas. . .	16
2.3. Curvas para los límites de presión por fatiga y por fluencia.	18
2.4. Elementos que conforman el reservorio y detalles del cuerpo cilíndrico. .	24
2.5. Detalles del elemento de cierre del reservorio.	25
2.6. Imágenes resultado del análisis estructural del reservorio a 58.2 MPa. .	26
2.7. Elementos que conforman el extractor y detalles del cuerpo cilíndrico. .	28
2.8. Detalles de los elementos del cierre superior e inferior del extractor. . .	29
2.9. La canasta y su ubicación en el extractor.	30
2.10. Imágenes resultado del análisis estructural del extractor a 58.2 MPa. . .	31
2.11. Componentes del Separador Ciclónico y detalles del cuerpo central. . .	33
2.12. Imágenes resultado del análisis estructural del separador ciclónico a 58.2 MPa.	35
2.13. Diagrama de proceso e instrumentación de la planta piloto para extracción con fluido supercrítico.	42
2.14. Cambios de estado del CO_2 durante la operación de la planta piloto. . .	44
2.15. Espectro de operación característico de una extracción en la planta piloto. 48	
3.1. Distribución de tamaño de partícula del polvo de cacao.	53
3.2. Gráfica de probabilidad normal para el contenido de manteca de cacao. .	56
3.3. Cromatogramas de los patrones sintéticos.	62
3.4. Perfil de triglicéridos de la manteca de cacao extraída.	63

3.5. Comportamiento de temperatura, presión y densidad del dióxido de carbono durante la extracción.	66
3.6. Curvas de distribución de probabilidad de los datos de temperatura, presión y densidad del dióxido de carbono.	67
3.7. Cromatograma típico del análisis de HPLC para la manteca de cacao extraída	69
3.8. Distribución de triglicéridos en diferentes mantecas de cacao	71
4.1. Evolución del rendimiento de extracción.	74
4.2. Gasto másico durante la extracción en los tratamientos (1) y bc.	78
4.3. Correlación de ley de potencia para el número de Sherwood Sh	84
4.4. Fotografías de la recuperación de la torta resultante	85
4.5. Contenido de manteca de cacao en la torta de extracción	86
4.6. Fotografía de la torta resultante de extracción	87
5.1. Diagrama de flujo modificado de la planta piloto para extracción supercrítica	93
A.1. Curva de calibración y gráfico de paridad para POO a 208 nm.	95
A.2. Curva de calibración y gráfico de paridad para POP a 208 nm.	96
A.3. Curva de calibración y gráfico de paridad para SOO a 208 nm.	97
A.4. Curva de calibración y gráfico de paridad para POS a 208 nm.	98
A.5. Curva de calibración y gráfico de paridad para POS a 208 nm.	99
A.6. Gráficos de % área vs. composición (% m/m).	100
B.1. Distribución de probabilidad para temperatura, presión y densidad del dióxido de carbono en el tratamiento (1).	108
B.2. Distribución de probabilidad para temperatura, presión y densidad del dióxido de carbono en el tratamiento (ac).	108
B.3. Distribución de probabilidad para temperatura, presión y densidad del dióxido de carbono en el tratamiento (bc).	109
B.4. Distribución de probabilidad para temperatura, presión y densidad del dióxido de carbono para el tratamiento (ba).	109

Nomenclatura

Variables

A Área de la sección transversal de la canasta (cm^2)

D Diámetro externo (mm)

d Diámetro interno (mm)

E Módulo de elasticidad (GPa)

$f(k)$ Factor de máximo esfuerzo (adimensional)

G Gasto másico ($kg/cm^2 \cdot min$)

k Cociente de diámetros (adimensional)

L Longitud del lecho empacado (m)

P Presión interna (MPa)

Sc Número de Schmidt (adimensional)

SE Esfuerzo admisible (MPa)

Sh Número de Sherwood (adimensional)

t Espesor de un plato (mm)

Y Rendimiento de extracción (%)

Variables con subíndice

A_o Área de transferencia de calor (m^2)

Lista de figuras

c_{mc}	Concentración de manteca de cacao (g/cm^3)
C_p	Capacidad calorífica ($\frac{J}{kg K}$)
D_{hyd}	Diámetro hidráulico (mm)
D_{ii}	Diámetro interno de tubing (mm)
D_{io}	Diámetro externo de tubing (mm)
D_{mc}	Pseudocoeeficiente de difusión (cm^2/min)
D_{oi}	Diámetro interno de tubo (mm)
D_p	Diámetro de partícula (m)
f_i, f_o	Factor de fricción (adimensional)
F_m	Flujo másico (g/min)
h_i, h_o	Coeeficiente de convección interna y externa respectivamente ($\frac{W}{m^2 K}$)
I_c	Índice de compactación (g/cm^3)
J_{mc}	Flujo de manteca de cacao por unidad de área ($g/min \cdot cm^2$)
K_c	Coeeficiente global de transferencia de masa (cm/min)
K_y	Coeeficiente global de transferencia de masa ($g/(cm^2 min frac. masa)$)
m_{ce}	Manteca de cacao extraíble (g)
M_c	Contenido de manteca de cacao (%)
m_t	Manteca de cacao recolectada (g)
Nu_i, Nu_o	Número de Nusselt interno y externo respectivamente (adimensional)
P_D	Presión de diseño (MPa)
P_H	Presión para prueba hidráulica (MPa)
P_{lf}	Presión limite de fatiga (MPa)

P_u	Presión de colapso (MPa)
P_y	Presión de fluencia (MPa)
Pr	Número de Prandtl (adimensional)
Q_1	Calor retirado al CO_2 (J/s)
Q_2	Calor retirado al acero (J/s)
Q_{Total}	Calor total (J/s)
R_{cond}	Resistencia térmica de conducción ($\frac{m^2 K}{W}$)
r_i, r_o	Radio interno y externo respectivamente (mm)
R_i, R_o	Resistencia térmica de convección interna y externa respectivamente ($\frac{m^2 K}{W}$)
Re_i, Re_o	Número de Reynolds interno y externo respectivamente (adimensional)
Re_p	Número de Reynolds para lecho empacado (adimensional)
T_{c1}	Temperatura de entrada del refrigerante (K)
T_{c2}	Temperatura de salida del refrigerante (K)
T_{esp}	Tasa específica de extracción de manteca de cacao ($g/min \cdot cm^2$)
T_e	Tasa de extracción de manteca de cacao (g/min)
T_{h1}	Temperatura de salida del CO_2 (K)
T_{h2}	Temperatura de entrada del CO_2 (K)
t_{min}	Espesor mínimo, axial (mm)
T_{vol}	Tasa volumétrica de extracción de manteca de cacao ($g/min \cdot cm^3$)
U_o	Coefficiente global de transferencia de calor ($\frac{W}{m^2 K}$)
W_u	Carga de colapso (MN)
y_{mc}	Fracción másica de manteca de cacao (adimensional)

Variables con superíndice

ρ^*	Densidad de la manteca de cacao saturada en CO_2 (g/cm^3)
c_{mc}^*	Concentración de manteca de cacao saturada en CO_2 (g/cm^3)
P^*	Presión de operación máxima (MPa)
T^*	Temperatura de operación máxima (K)

Letras griegas

Δt	Tiempo de enfriamiento (min)
ΔTML	Diferencia logarítmica media de temperatura (K)
κ	Conductividad térmica ($\frac{W}{m K}$)
μ	Viscosidad ($Pa s$)
ϕ	Esfericidad (adimensional)
π	Número pi (adimensional)
ρ	Densidad ($\frac{kg}{m^3}$)
σ	Esfuerzo máximo en el cilindro de pared gruesa (MPa)
θ	tiempo de retención del extractor (min)
v	Flujo volumétrico (cm^3/min)
ε	Fracción de espacio vacío o porosidad (adimensional)

Letras griegas con subíndice

ΔT_1	Diferencia de temperaturas altas (K)
ΔT_2	Diferencia de temperaturas bajas (K)
ΔT_c	Diferencia de temperatura en el refrigerante (K)
ΔT_h	Diferencia de temperatura en el CO_2 (K)

ΔT_{ss316} Diferencia de temperatura en la masa de acero (K)

δ_{min} Espesor mínimo de pared, radial (mm)

ρ_{ps} Densidad de las partículas de sólido (g/cm^3)

σ_{lim} Esfuerzo límite permisible (MPa)

σ_{ult} Resistencia a la tensión (MPa)

σ_y Resistencia a la fluencia (MPa)

Otros símbolos

\bar{v} Flujo volumétrico medio (cm^3/min)

\bar{c}_{mc} Concentración media de manteca de cacao (g/cm^3)

\bar{D}_{mc} Pseudocoefficiente medio de difusión (cm^2/min)

\bar{F}_m Flujo másico medio (g/min)

\bar{G} Gasto másico medio ($kg/cm^2 \cdot min$)

\bar{J}_{mc} Flujo medio de manteca de cacao por unidad de área ($g/min \cdot cm^2$)

\bar{K}_y Flujo medio de manteca de cacao por unidad de área ($g/(cm^2 min frac. masa)$)

\bar{Re}_p Número de Reynolds medio para lecho empacado (adimensional)

\bar{Sc} Número de Schmidt medio (adimensional)

\bar{Sh} Número de Sherwood medio (adimensional)

\bar{T}_e Tasa media de extracción de manteca de cacao (g/min)

\bar{y}_{mc} Fracción másica media de manteca de cacao (adimensional)

Capítulo 1

Introducción y Fundamentos

1.1 Introducción

Un renglón de la economía colombiana con importante impacto social lo constituye la industria del cacao. Se sabe por ejemplo, que para el año 2021 habrá en Colombia 230000 hectáreas sembradas con cacao, con una producción estimada de 243000 ton/año y más de 153000 empleos directos asociados [7]. Si bien esta es una de las industrias más tradicionales en Colombia, las exigencias del mercado internacional han marcado una tendencia dirigida a la exportación del cacao y sus derivados, entre los cuales llama la atención la manteca de cacao. Este material es la base para la fabricación de chocolates, y también tiene aplicación en la fabricación de algunos productos farmacéuticos y cosméticos. Su precio en el mercado internacional (4000 US\$/ton), sobresale en comparación con otros derivados del cacao, como la cocoa en polvo (520 US\$/ton), la cual se usa como base para preparar bebidas achocolatadas.

Usualmente los granos de cacao (*Theobroma cacao*) contienen entre 50 y 55 % de manteca de cacao, la cual está constituida principalmente por triglicéridos de ácidos grasos como palmítico, esteárico, oléico y linoléico [48]. En el proceso convencional utilizado industrialmente para extraer la manteca de cacao, los granos secos y tostados (conocidos como “nibs”) se muelen hasta obtener una pasta conocida como licor de cacao, la cual se somete a un proceso de prensado a presiones entre 35 y 48 MPa y temperaturas entre 80 y 100 °C, durante 5 a 10 minutos. Como resultado de la expresión se obtiene manteca de cacao líquida y una torta compacta de sólidos que luego de someterse a molienda se conoce como cocoa en polvo. La cocoa en polvo resultante de este proceso contiene aún cerca de 15 % de manteca.

Comúnmente el rendimiento de triglicéridos tales como la manteca de cacao, que se obtienen por expresión mecánica, es bajo (75 a 85 %) comparado con el que se obtiene por extracción con solventes (99.3 %) [55]. La extracción con solventes normalmente se lleva a cabo con hexano (un solvente orgánico, tóxico e inflamable) y produce mantecas de cacao con diferentes composiciones debido a la coextracción de componentes no grasos, y requiere de rigurosos procesos de recuperación de solvente para bajar los niveles de solvente a niveles aceptables tanto en la manteca de cacao como en el residuo sólido. Estos procesos utilizan mucha energía y remueven también componentes deseables como antioxidantes y sustancias volátiles responsables de gusto y sabores característicos [55]. En lo referente al uso de la energía en estos procesos, la expresión mecánica es un proceso exergéticamente más eficiente que la extracción por solventes [37], siendo los procesos de recuperación de solvente los que acentúan la ineficiencia en la extracción por solventes.

Hasta el momento se ha comprobado la capacidad de la tecnología de fluidos supercríticos para la extracción de materiales grasos con mayor calidad que los obtenidos a través de los métodos convencionales de extracción, ya que evita que dichos materiales sean contaminados por solventes tóxicos y previene la degradación por efecto de la temperatura durante la extracción o en procesos posteriores de eliminación de solventes tóxicos.

El uso de dióxido de carbono supercrítico para la extracción de triglicéridos presenta su mayor debilidad en la baja solubilidad de los triglicéridos, por lo que se requieren grandes cantidades de dióxido de carbono (entre 15 y 50 kg de CO_2/kg de materia prima) y extensos tiempos de extracción, lo cual limita el espectro de aplicaciones con potencial industrial. La sustitución del dióxido de carbono supercrítico por etano supercrítico ha presentado mejores resultados debido a que la solubilidad de los triglicéridos en etano es un orden de magnitud mayor que en el dióxido de carbono. Sin embargo el uso de etano introduce riesgos inherentes a la inflamabilidad y explosividad de esta sustancia (el punto de inflamabilidad es $-135\text{ }^{\circ}C$ y los límites de explosividad en aire son 3 a 12.5 % en concentración molar de etano [50]).

En el procesamiento de los granos de cacao los productos finales son la manteca de cacao (el de mayor valor agregado) y la cocoa en polvo (el de mayor crecimiento en la demanda del mercado mundial actual). Considerando que el cacao colombiano está catalogado como cacao fino y de aroma [7], catalogación que solo tiene el 5 % del grano mundial, y además que en Colombia se están haciendo inversiones para incrementar

sustancialmente la participación en el mercado mundial de grano, resulta importante conceptualizar procesos que permitan desarrollar productos con valor agregado tales como mantecas de cacao especiales o derivados de manteca de cacao para la industria de confitería, así como polvos de cacao con bajo o cero contenido de grasa para los denominados productos *light*. En Colombia el reglamento técnico sobre los requisitos de rotulado o etiquetado nutricional [8], permite el uso del término *light* para alimentos en los que el contenido de grasa total es reducido en un 50 % o más, comparado con el alimento de referencia.

El problema que se consideró en esta investigación fue el desarrollo de un proceso de extracción con dióxido de carbono supercrítico, a escala piloto que permita: (1) Extraer la manteca de cacao sin el uso de sustancias tóxicas que puedan liberarse en el producto final y causar algún efecto adverso a la salud humana. (2) Producir un polvo de cacao bajo en grasa para productos *light*. (3) Estudiar el posible fraccionamiento de la manteca de cacao.

1.2 El CO_2 y la extracción de manteca de cacao

En 1975, Roselius et al. [45] establecieron las condiciones de operación de un proceso de extracción con dióxido de carbono supercrítico de manteca de cacao a partir de nibs. Tales condiciones corresponden a presiones entre 20 y 41 MPa, temperaturas entre 40 a 60 °C y tiempos de extracción entre 4 y 5 h, para obtener un rendimiento de extracción de manteca de cacao entre 74 % y 99 %. Desde entonces se han desarrollado varios trabajos sobre extracción supercrítica de manteca de cacao, cuyos resultados se presentan a continuación.

Saldaña et al. [48] utilizaron una muestra de manteca de cacao para determinar su extractabilidad con dióxido de carbono supercrítico. El resultado mostró un rendimiento del 13 % a 35 MPa y 60 °C. El estudio de las propiedades físicas de mezclas saturadas de CO_2 y manteca de cacao permitió a Venter et al. [56] establecer que la mayor solubilidad del CO_2 en la manteca de cacao es 36 % (p/p) a 35 MPa y 40 °C .

Asep et al. [1] evaluaron los efectos del tamaño de partícula, el grado de fermentación y el tostado en la extracción supercrítica de manteca de cacao a partir de semillas de cacao. Encontraron que los mayores rendimientos (entre 92 y 100 %) se presentan con el menor tamaño de partícula (0.074 mm). A 35 MPa y 60 °C, la duración de la extracción estuvo entre 14 y 20 h. La optimización de las condiciones de operación para extracción

efectuada por Jinap et al. [23] encontró un rendimiento de 40 % como su mejor resultado a 45 MPa, 75 °C y 12 h.

Asep et al. [2] reportaron como exitoso el uso de etanol, isopropanol y acetona como cosolventes de la extracción en concentraciones de 5 %, 15 % y 25 % operando de 16 a 24 h a 35 MPa y 60 °C. Se alcanzaron rendimientos entre 70 % y 84 %. Salajegheh et al. [47] descartaron el uso del dióxido de carbono como solvente de extracción para la manteca de cacao entre 35 y 55 °C a presiones entre 5 y 20 MPa luego de obtener un rendimiento máximo de 5.2 % en 8 h de extracción. Utilizando etanol como cosolvente (de 2 % a 10 %) lograron incrementar el rendimiento hasta 16 %.

Independiente de los rendimientos encontrados, estos reportes muestran que es factible usar CO_2 para extraer manteca de cacao; sin embargo, la información suministrada deja vacíos en lo referente a la posibilidad de escalamiento de la tecnología. Por ejemplo, el trabajo de Saldaña et al. [48] indica que la solubilidad de la manteca de cacao en el CO_2 resulta baja al momento de considerar al dióxido de carbono como solvente de extracción. El efecto de la solubilidad del dióxido de carbono se ve reflejado en los largos tiempos de extracción reportados por Asep et al. [1]; sin embargo sus resultados dejan en evidencia que el área superficial del sustrato es una variable muy importante para la extracción. Tamaños de partícula más pequeños no solo producen mayor área superficial, sino que también hacen más tortuosa la ruta del solvente con lo que la longitud del recorrido del solvente en la cámara de extracción se incrementa, de modo que el tiempo de contacto sustrato-solvente podría ser importante para la extracción. Esto podría implicar que el grado de empaquetamiento del sustrato podría tener una influencia significativa en la extracción supercrítica.

1.3 Extracción con dióxido de carbono

La Figura 1.1 presenta el diagrama simplificado del proceso de extracción supercrítica con dióxido de carbono propuesto por Roselius et al. [45]. En el proceso los nibs de cacao se introducen en el tubo de presión (E) y el aire en la planta se purga con dióxido de carbono, el cual se succiona desde el tanque de líquido comprimido (A) con una bomba (C) que lo impulsa por intercambiador de calor (D) en el que alcanza condiciones supercríticas. Luego entra al tubo de presión (E) donde pasa a través de su contenido y se carga con manteca de cacao formando una solución supercrítica que después se expande en la vasija de separación (G) al pasar por una válvula de estrangulamiento

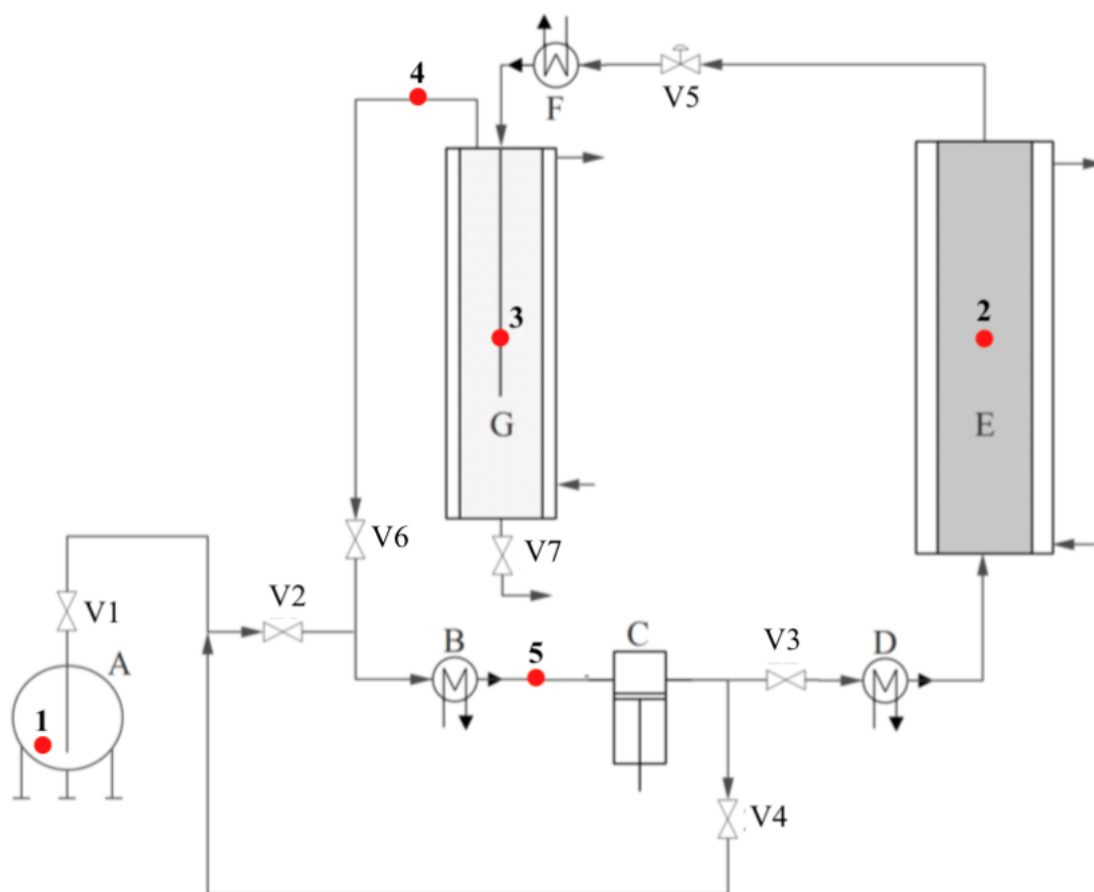


Figura 1.1: Diagrama simplificado del proceso de extracción supercrítica con dióxido de carbono [45]. En el diagrama: A, tanque de líquido comprimido; C, bomba de líquido; G, vasija de separación; E, tubo de presión; D, B y F, intercambiadores de calor; V5, válvula de estrangulamiento. Los puntos marcados del 1 al 5 corresponden a los estados del dióxido de carbono representados en el diagrama densidad vs temperatura de la Figura 1.2.

(V5). En la vasija de separación (G) se asegura que la presión cae a valores menores que la presión crítica del dióxido de carbono, de modo que la manteca de cacao se separa. Una vez que las condiciones de presión y temperatura están ajustadas en la vasija de separación (G) se detiene el flujo de dióxido de carbono desde el tanque de gas-líquido (A) y se cierra el circuito. Para esto las válvulas V3, V5 y V6 permanecen abiertas y todas las otras permanecen cerradas. El gas que sale de la vasija de separación (G) se licúa en el intercambiador de calor (B) y se bombea al intercambiador de calor (D) donde alcanza la condición supercrítica nuevamente y pasa al tubo de presión (E) como solvente puro y reinicia el ciclo. Después de terminada la extracción se cierra la vasija de separación (G) y se bombea todo el gas contenido en el circuito al tanque de líquido comprimido (A), para esto las válvulas V2, V3 y V7 permanecen cerradas y todas las otras abiertas.

Probablemente la principal ventaja de la extracción con dióxido de carbono supercrítico es que permite la recuperación del sustrato y del extracto completamente libres de solvente lo cual se debe en esencia a las propiedades termodinámicas del dióxido de carbono. La Figura 1.2 presenta un diagrama temperatura-densidad para el dióxido de carbono. Los puntos marcados del 1 al 5 indican los estados del dióxido de carbono durante el proceso de extracción presentado en la Figura 1.1. El punto 1 representa el estado correspondiente al almacenamiento del CO_2 desde donde el líquido se alimenta por succión y posteriormente se bombea; en el paso de 1 a 2 el fluido se calienta hasta alcanzar el estado supercrítico. El punto 2 representa la condición de extracción supercrítica y los puntos 3 y 4 representan la zona de recolección del extracto. Luego de recuperar el extracto, el dióxido de carbono se condensa (paso desde 3 ó 4 hasta 5) y se bombea al estado inicial (paso de 5 a 1). Si bien Roselius et al. [45] acotaron el intervalo de la operación de extracción supercrítica a presiones de 20 a 41 MPa y temperaturas de 40 a 60 °C, los trabajos posteriores no han logrado reproducir sus rendimientos y tiempos de operación.

La Tabla 1.1 presenta datos de operación y rendimiento de extracción supercrítica de manteca de cacao obtenidos de la literatura, así como la densidad del dióxido de carbono y el valor de algunas de sus propiedades termodinámicas en las condiciones de operación. Con el fin de comparar los datos con el intervalo de presión y temperatura establecido por Roselius et al. [45], estos se agruparon por temperatura y se organizaron en orden decreciente de presión. Puede entonces observarse que los mayores rendimientos se encuentran a la presión más alta y que independiente de la temperatura en todos

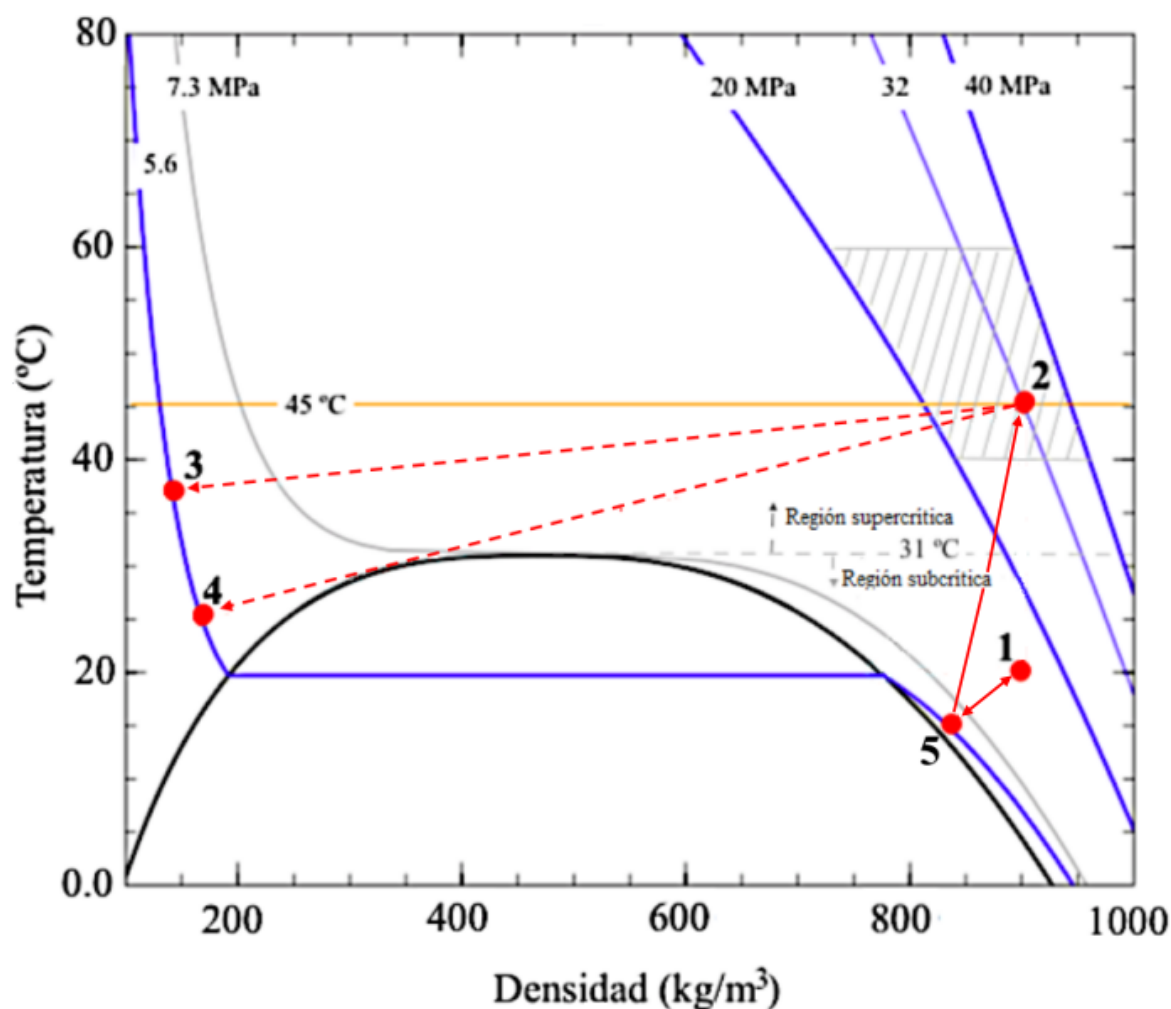


Figura 1.2: Diagrama densidad vs temperatura para el dióxido de carbono. La región sombreada encierra el intervalo de la operación de extracción supercrítica establecido por Roselius et al. [45]. Los puntos marcados del 1 al 5 indican los cambios de estado del dióxido de carbono en las diferentes etapas del proceso de extracción.

Tabla 1.1: Datos de operación y rendimiento de extracción supercrítica de manteca de cacao obtenidos de la literatura.

Temperatura (°C)	Presión (MPa)	Densidad CO_2 (kg/m^3)	Tiempo (h)	Rendimiento de manteca de cacao (%)	Referencia
35	45.0	990.2	12.0	24.5	[23]
	27.5	916.4	6.5	11.5	
	10.0	716.1	12.0	7.7	
45	32.4	904.3	5.0	74.0	[45]
50	24.8	833.3	33.3	13.0	[48]
	15.2	706.7	33.3	4.5	
55	45.0	929.1	6.5	25.8	[23]
	27.5	832.5	12.0	17.0	
	20.0	755.9	8.0	5.2	[47]
	10.0	332.4	6.5	8.0	[23]
60	35.5	866.4	4.0	99.0	[45]
	35.0	863.5	14.0	100.0	
	35.0	863.5	20.0	92.0	[1]
75	45.0	867.4	12.0	41.3	[23]
	27.5	742.6	6.5	18.2	
	10.0	236.9	12.0	12.9	

los casos la densidad del CO_2 es mayor a 850 kg/m^3 . Esto podría indicar que la densidad del CO_2 tiene una influencia más determinante en la extracción supercrítica que la temperatura.

1.4 Bosquejo de la disertación

En esta investigación se consideró la extracción supercrítica de manteca de cacao a nivel de planta piloto, para establecer parámetros de escalado. Se contemplaron como objetivos (1) el diseño, construcción y operación de una planta piloto para la extracción de la manteca de cacao contenida en el polvo de cacao, utilizando dióxido de carbono supercrítico; (2) la determinación de la cinética del proceso de extracción de manteca de cacao a escala de planta piloto y (3) estudiar la posibilidad de fraccionar la manteca de cacao durante el proceso de extracción.

En el Capítulo 2 se presenta una descripción detallada de la planta piloto y su procedimiento general de operación. Además se discuten los aspectos más relevantes que se consideraron durante el diseño de la planta y los criterios utilizados para el dimensionamiento y la selección de los equipos y materiales. También se presentan los resultados de la operación de la planta y las condiciones de operación.

En el Capítulo 3 se desarrolla un estudio de extracción de manteca de cacao a partir del polvo de cacao en el que se evalúa un diseño experimental factorial fraccionado 2^{3-1} para determinar la influencia del empaquetado del sustrato y de la densidad del dióxido de carbono sobre el rendimiento en el proceso de extracción supercrítica. También se presenta el análisis de la manteca de cacao obtenida considerando los cinco principales triglicéridos que la componen y a partir de estos datos se conceptúa sobre la factibilidad de fraccionamiento de la manteca de cacao durante la extracción.

En el Capítulo 4 se efectúa una evaluación de la dinámica de la extracción supercrítica como operación de transferencia de masa. Se presenta la determinación del coeficiente de transferencia de masa, de los números de Reynolds, Schmidt y Sherwood, que son los números adimensionales característicos para el escalamiento de operaciones de transferencia de masa. Además se establece una correlación para estos números adimensionales en el proceso de extracción supercrítica.

El Capítulo 5 presenta las conclusiones de esta investigación en lo referente a la extracción de manteca de cacao del polvo de cacao y la posibilidad de utilizar el proceso para producir polvo de cacao bajo en grasa, así como sobre la posibilidad del fraccio-

namiento directo de la manteca de cacao durante el proceso de extracción. También se ofrecen algunas recomendaciones de diseño y para trabajos futuros.

Capítulo 2

Una Planta Piloto para Extracción Supercrítica

2.1 Introducción

En este capítulo se presenta una descripción detallada de la planta piloto de extracción supercrítica que se diseñó y construyó durante esta investigación, junto con el procedimiento general de operación, al igual que los criterios utilizados para el dimensionamiento y la selección de los equipos y materiales. Finalmente se presentan los resultados de la operación de la planta y se definen los parámetros reales de operación.

Una planta para extracción supercrítica es en esencia una instalación de alta presión con requerimientos de enfriamiento y calentamiento, que debe estar en capacidad de separar y recuperar el solvente de extracción. La Figura 2.1 presenta un diagrama de flujo de la planta piloto de extracción supercrítica. La planta esta conformada por un reservorio de solvente (V-101), dos extractores (V-102 y V-103), dos separadores ciclónicos (V-104 y V-105) y tres intercambiadores de calor (H-101, H-102 y H-103). El dióxido de carbono se alimenta desde un cilindro con sifón denominado cilindro de suministro o tanque de compensación (T01) ubicado sobre la báscula (B01). La manteca de cacao se obtiene como el producto de fondo al evacuar los depósitos de cada uno de los separadores ciclónicos.

Algunos aspectos relevantes a considerar previo al diseño y cálculo de equipos de alta presión según Vetter et al. [57] son: (1) las condiciones de operación, presión y temperatura, y su variación; (2) la geometría, es decir el volumen y la forma de los componentes; (3) las propiedades mecánicas de los materiales y su resistencia al ataque

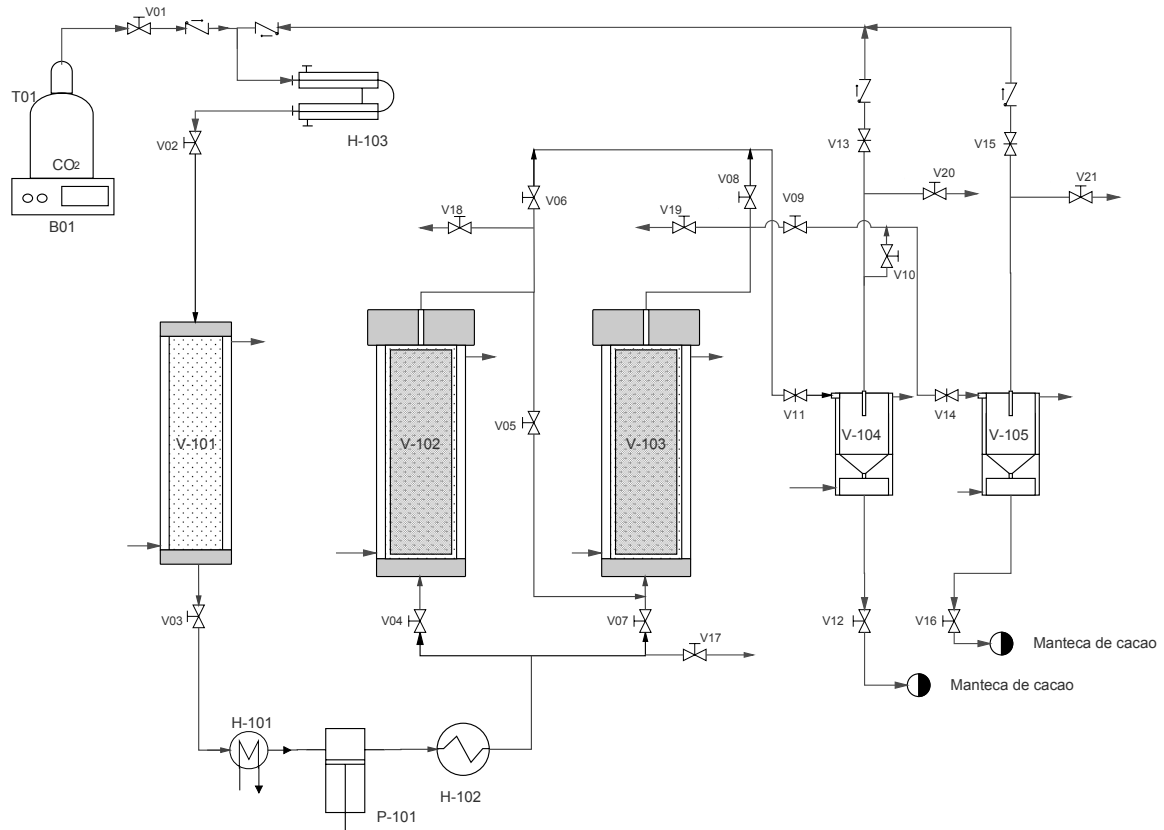


Figura 2.1: Diagrama de flujo de la planta piloto para extracción supercrítica. V-101: reservorio; V-102, V-103: extractores; V-104, V-105: separadores ciclónicos; H-101, H-102, H-103: intercambiadores de calor; P-101 bomba de pistón; T01: cilindro de suministro; B01: báscula.

de la corrosión; (4) el tipo de cierre y los sellos de los recipientes, así como la posición y tamaño de sus conectores; (5) los esfuerzos inducidos por indentaciones, huecos laterales o por la colocación misma del componente; (6) la seguridad, la cual incluye desde los factores de seguridad utilizados en los cálculos hasta los dispositivos como válvulas de alivio y discos de ruptura; (7) los requerimientos especiales como una rápida apertura y cierre para una rápida carga y limpieza ó un sistema para calentar y enfriar el recipiente e incluso aspectos dinámicos de operación como los ciclos de presión y su influencia sobre la fatiga de los materiales.

Los requerimientos de presión y temperatura de operación, necesarios para el diseño de los recipientes de la planta piloto, se establecieron teniendo como referencia las condiciones de extracción reportadas en la literatura para diferentes materias primas; por ejemplo, en la compilación de condiciones de extracción presentada por del Valle et al. [10], se encontró que para la extracción de triglicéridos de los granos de cacao, la presión y temperatura máximas reportadas son 40 MPa y 70 °C respectivamente. Por otro lado la exploración previa efectuada en nuestro laboratorio [4], indicó que la extracción de manteca de cacao puede efectuarse a 35 MPa y 50 °C. Con esto en mente se fijaron como condiciones máximas de operación una presión de 48.5 MPa y una temperatura de 100 °C.

Los recipientes a presión generalmente se denominan vasijas a presión y se clasifican como vasijas de pared gruesa cuando la relación entre diámetro externo y diámetro interno es superior a 1.1 ($k = D/d > 1.1$). De otra forma son vasijas de pared delgada. La pared de las vasija de pared gruesa puede estar constituida por una sola capa (vasijas de pared sólida o monobloque) o por varias capas (vasijas multipared). Las vasijas monobloque en su geometría más simple son cilindros con una cubierta en cada extremo, y presentan menos problemas de esfuerzos térmicos cuando se calientan o enfrían pues presentan una conducción térmica uniforme a través de la pared y no tienen ninguno de los inconvenientes y restricciones asociadas a la soldadura. En este trabajo los esfuerzos de diseño se dirigieron a vasijas monobloque.

2.2 Cálculo de recipientes a presión

Existen varios procedimientos para el cálculo de vasijas a presión [13]: (1) el método de análisis de tensión elástica, (2) el método de análisis de carga límite, (3) el método de análisis de requisitos basado en un análisis de elementos finitos ó (4) el método de tensión

elástico-plástica. Los tres primeros métodos están fundamentados en criterios de las teorías de falla elástica como la del máximo esfuerzo principal (Rankine), la del máximo esfuerzo cortante (Guest-Tresca), la de máxima deformación principal (Saint-Venant), la de máxima energía de deformación (Haigh), la de máxima energía de deformación cortante o teoría de energía de distorsión (Maxwell-Huber-von Mises).

En cada uno de estos métodos se establece un criterio general de falla que permite determinar el máximo esfuerzo que se produce en el elemento (por ejemplo un recipiente) en condiciones de trabajo pero son los resultados del ensayo de tensión del material: resistencia a la fluencia (σ_y), resistencia a la tensión (σ_{ult}) y módulo de elasticidad (E) quienes establecen el valor de prueba que permite prevenir que el material del elemento falle en las condiciones de trabajo [21].

En un cilindro de pared gruesa sometido a una presión interna P uniforme, la distribución de los esfuerzos aplicados está representada por los tres esfuerzos principales:

- El esfuerzo radial

$$\sigma_r = -P \quad (2.1)$$

- El esfuerzo circunferencial

$$\sigma_\theta = P \left(\frac{k^2 + 1}{k^2 - 1} \right) \quad (2.2)$$

- El esfuerzo longitudinal

$$\sigma_z = \frac{P}{k^2 - 1} \quad (2.3)$$

donde k = cociente de diámetros (diámetro externo / diámetro interno),
 P = presión interna.

El signo menos (-) que precede a la presión es para indicar que el esfuerzo radial es un esfuerzo de compresión.

El código ASME sección VIII-2 reglas alternativas [13] establece el cálculo del espesor mínimo de pared δ_{min} para carcasas cilíndricas bajo presión interna

$$\delta_{min} = \frac{d}{2} \left[\exp \left(\frac{P}{SE} \right) - 1 \right] \quad (2.4)$$

Tabla 2.1: Criterios de falla elástica y su aplicación a cilindros de pared gruesa.

Teoría	Criterio general de falla	Máximo esfuerzo en cilindros
Rankine	$\sigma_\theta \geq \sigma_y$	$\sigma = P(k^2 + 1)/(k^2 - 1)$
Guest-Tresca	$\sigma_\theta - \sigma_z \geq \sigma_y$	$\sigma = Pk^2/(k^2 - 1)$
Saint-Venant	$\sigma_\theta - \nu\sigma_r - \nu\sigma_z \geq \sigma_y$	$\sigma = P[(k^2 + 1) + \nu(k^2 - 2)]/(k^2 - 1)$
Haigh	$\sigma_\theta^2 + \sigma_r^2 + \sigma_z^2 - 2\nu(\sigma_\theta\sigma_r + \sigma_r\sigma_z + \sigma_z\sigma_\theta) \geq \sigma_y^2$	$\sigma = P\sqrt{2k^4(1 + \nu) + 3(1 - 2\nu)/(k^2 - 1)}$
von Mises	$\frac{1}{2}[(\sigma_\theta - \sigma_r)^2 + (\sigma_r - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_\theta)^2] \geq \sigma_y^2$	$\sigma = P\sqrt{3}k^2/(k^2 - 1)$
Código ASME sección VIII-2 reglas alternativas (ASME 1)		$\sigma = P/\ln(k)$
Código ASME sección VIII-3 reglas para la construcción de vasijas de alta presión apartado KD-221.1 (ASME 2)		$\sigma = P/[2.5856(k^{0.268} - 1)] \quad k \leq 2.85$
		$\sigma = P/[\frac{4}{3}\ln(k)] \quad k > 2.85$

donde d = diámetro interno,
 P = presión interna,
 SE = esfuerzo permisible.

El mismo código presenta el cálculo del espesor mínimo de pared para carcasas cilíndricas bajo presión interna [13], en la sección VIII-3 reglas para la construcción de vasijas de alta presión, apartado KD-221.1: carcasas cilíndricas monobloque, según las ecuaciones:

$$\delta_{min} = \frac{d}{2} \left[\left(\frac{P}{2.5856\sigma_y} + 1 \right)^{\frac{1}{0.268}} - 1 \right] \quad \text{cuando } k \leq 2.85 \quad (2.5)$$

$$\delta_{min} = \frac{d}{2} \left[\exp \left(\frac{5P}{4\sigma_y} \right) - 1 \right] \quad \text{cuando } k > 2.85 \quad (2.6)$$

La Tabla 2.1 presenta los criterios de falla elástica y su aplicación a cilindros de pared gruesa; así por ejemplo, el máximo esfuerzo en la pared del cilindro que predice la teoría del máximo esfuerzo cortante (Guest-Tresca) es $\sigma = Pk^2/(k^2 - 1)$ y el criterio de falla establece que éste debe ser menor o igual al esfuerzo de fluencia σ_y , de lo contrario el cilindro sufrirá deformaciones permanentes o incluso se romperá.

En la teoría de máxima deformación principal y la teoría de máxima energía de deformación el esfuerzo máximo en el cilindro es función del coeficiente de Poisson,

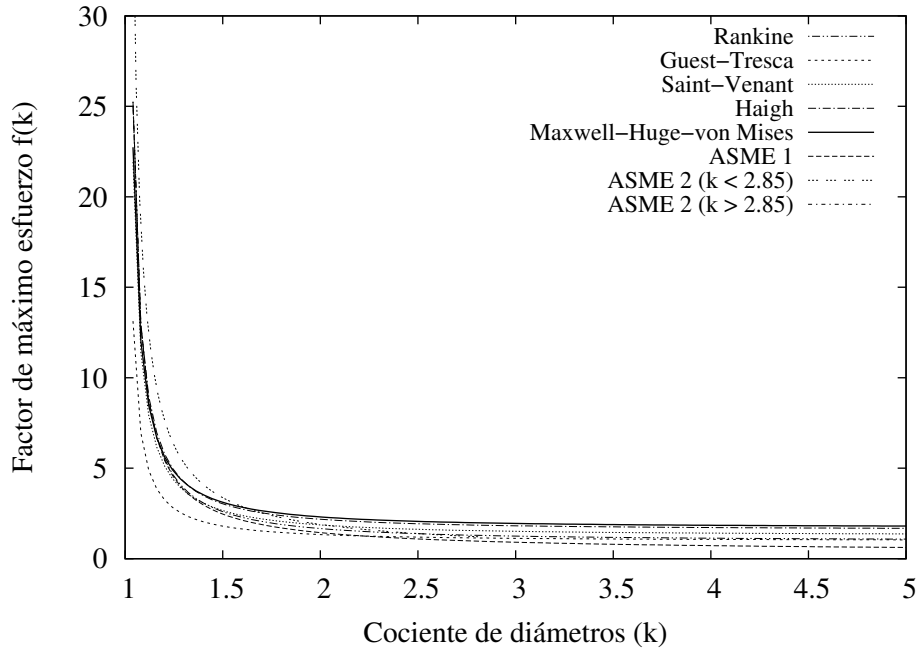


Figura 2.2: Comparación del factor de máximo esfuerzo de las teorías elásticas.

el cual es un parámetro característico de cada material, mientras el esfuerzo máximo estimado por las otras teorías es función exclusiva de la geometría a través del parámetro k . En todos los casos la magnitud del esfuerzo máximo (σ) depende de la presión interna aplicada al cilindro. El máximo esfuerzo en el cilindro puede escribirse en la forma $\sigma = Pf(k)$, donde $f(k)$ en este trabajo se denomina factor de máximo esfuerzo y es una cantidad adimensional que permite comparar las diferentes teorías, así como otras ecuaciones reportadas en la literatura para establecer el espesor de los cilindros de pared gruesa sometidos a presión interna. En la Tabla 2.1 se reescriben en términos de k las ya mencionadas ecuaciones del código ASME de forma tal que el factor de máximo esfuerzo es fácilmente identificable.

La Figura 2.2 presenta una comparación del factor de máximo esfuerzo obtenido al aplicar a cilindros de pared gruesa las teorías de falla elástica y las ecuaciones dadas en diferentes secciones del código ASME. Puede apreciarse que cuando $k < 1.5$ el factor de máximo esfuerzo $f(k)$ alcanza sus valores más elevados y que a partir de ese valor el factor de máximo esfuerzo de mayor magnitud es el predicho por el criterio de la teoría de Maxwell-Huge-von Mises. Este criterio está bien establecido y se ha verificado de manera experimental para varios materiales [17, 57]. Evita que se subestimen los

esfuerzos en la vasija monobloque. En todos los casos, la variabilidad del factor de máximo esfuerzo $f(k)$ disminuye de forma notable alcanzando solo una variación del 16 % cuando k pasa de 2.25 a 5.0.

2.2.1 Fatiga de materiales

Un recipiente a presión que efectúe cuatro ciclos por día operando 300 días al año acumularía 1200 ciclos al año. Esto no representaría ningún problema si el diseño se efectúa a una presión inferior a la presión límite de fatiga

$$P_{lf} = 4\sqrt{3}\sigma_{ult}/(15f(k)) \quad (2.7)$$

donde σ_{ult} = resistencia a la tensión.

Esta ecuación se ha modificado de [17] para expresarla como una función de factor de máximo esfuerzo. La Figura 2.3 presenta las curvas para el límite de presión por fatiga y por fluencia. La curva de fatiga establece el límite para la presión de diseño a fatiga infinita. Lo que significa que siempre que el recipiente opere a una presión inferior a la indicada por la curva no se presentará falla por fatiga o el número de ciclos necesarios para que se presente este tipo de falla es infinito. La figura evidencia también que si la presión de diseño es inferior a la presión de falla por fluencia no hay riesgo de falla por fatiga ya que la curva de fluencia está por debajo de la curva de fatiga.

2.2.2 Espesor mínimo de las cubiertas

Las cubiertas que cierran los extremos del cilindro deben soportar las cargas axiales producidas por la presión que se aplica a cada una de las caras. Considerando estas cubiertas como platos de caras planas elaborados con materiales dúctiles, es claro que de presentar falla lo harán por excesiva deflexión plástica como lo hacen las vigas de material similar [59]. Además la carga necesaria para producir el colapso se puede determinar analíticamente para un amplio número de casos. Sin embargo la carga de colapso W_u para un plato de cualquier forma y tamaño, con cualquier tipo de soporte en los extremos y con la carga concentrada en cualquier punto, esta dada por:

$$W_u = \sigma_y \left(\frac{1}{2} \pi t^2 \right) \quad (2.8)$$

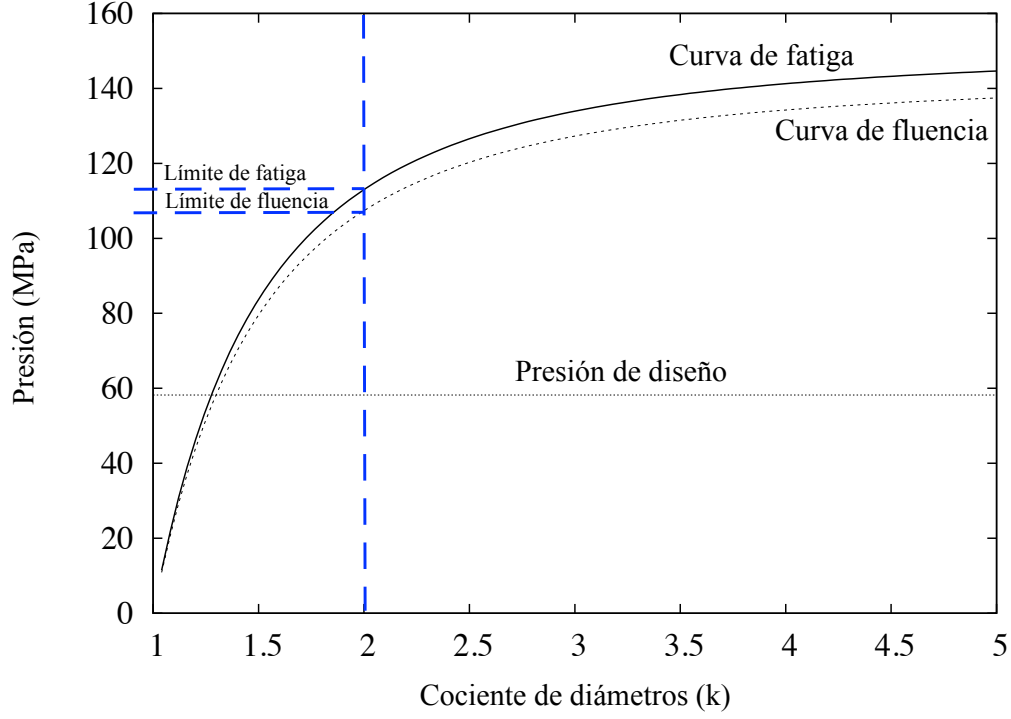


Figura 2.3: Curvas para los límites de presión por fatiga y por fluencia.

donde t = espesor del plato,
 σ_y = resistencia a la fluencia.

Para un cilindro la carga de colapso estaría dada por la presión interna de colapso y el área de aplicación de esta en el plato, es decir $W_u = P_u \pi d^2 / 4$ y por lo tanto el espesor del plato estará dado por:

$$t = d \sqrt{\frac{P_u}{2\sigma_y}} \quad (2.9)$$

Esta ecuación indica que cuanto mayor es el espesor mayor es la presión de colapso, por lo tanto podría calcular un espesor de plato para una presión de colapso que supere en un 20 % la presión de diseño, así que $P_u = 1.2P_D$. La ecuación también muestra que para materiales de σ_y bajo, el espesor es mayor, así que es más conveniente expresar la ecuación en términos del esfuerzo límite permisible $\sigma_{lim} = (2/3)\sigma_y$ y establecer el

espesor mínimo en la dirección axial como:

$$t_{min} = d \sqrt{\frac{0.4P_D}{\sigma_{lim}}} \quad (2.10)$$

2.2.3 Método para diseño de recipientes monobloque a presión

Hasta aquí se ha determinado el espesor de las paredes que han de soportar las cargas en las direcciones radial y axial evitando el problema de caer en la zona de fatiga del material; sin embargo, aún falta evaluar el impacto de las zonas de concentración de esfuerzos, como huecos, bordes y surcos, así como los esfuerzos inducidos por los elementos de cierre y los factores de seguridad. Para subsanar todo esto se desarrolló un procedimiento de diseño [5], que consta de los siguientes pasos:

- Paso 1: Defina las condiciones máximas de operación (P^*, T^*) y los parámetros de diseño (fd, k). Use P^* y T^* para establecer los valores de σ_y y σ_{ult} correspondientes a dichas condiciones, el parámetro fd para obtener la presión de diseño $P_D = fdP^*$ y k para determinar el factor de máximo esfuerzo $f(k) = \sqrt{3k^2/(k^2 - 1)}$.
- Paso 2: Verifique el límite de fatiga y la falla por fluencia. Para evitar problemas por fatiga $P_D < 4\sqrt{3}\sigma_{ult}/(15f(k))$ y para evitar deformaciones por fluencia $P_D < P_y = \sigma_y/f(k)$.
- Paso 3: Determine los espesores mínimos. Fije el radio interno (r_i) y calcule $r_o = kr_i$, por lo tanto el espesor de pared en la dirección radial es $\delta_{min} = r_o - r_i$. El espesor mínimo en la dirección axial se obtiene como $t_{min} = 2r_i \sqrt{0.4P_D/\sigma_{lim}}$ donde $\sigma_{lim} = (2/3)\sigma_y$.
- Paso 4: Elabore un diagrama completo de la recipiente asegurando el espesor δ_{min} en el cilindro y t_{min} en los elementos sometidos a presión en la dirección axial.
- Paso 5: Evalúe digitalmente un modelo 3D del recipiente. Efectúe el análisis estructural del recipiente por el método de elementos finitos y verifique que todos los esfuerzos generados sean menores que σ_{lim} .

Una vez construido, el recipiente se debe evaluar a temperatura ambiente en una prueba hidráulica de presión o prueba hidrostática a $P_H = \sigma_{lim}/f(k)$.

La Tabla 2.2 presenta un resumen del cálculo de los recipientes a presión. Los cálculos se desarrollaron considerando como material acero inoxidable 316, los modelos 3D se desarrollaron en *Solidworks* 2014 y su evaluación digital se efectuó en *ANSYS* 15.0; para cada caso se determinaron la distribución de esfuerzos, la deformación elástica, las deformaciones direccional y total, así como el factor de seguridad.

2.3 El problema de la corrosión

La Tabla 2.3 presenta la composición química y las propiedades mecánicas de los aceros AISI 316 y 4340. El acero AISI 316 es un acero inoxidable austenítico ampliamente utilizado en las industrias química, de alimentos y farmacéutica por sus alta resistencia al ataque de la corrosión. La composición química de este acero presenta un alto contenido de cromo y níquel que proveen resistencia a la corrosión y a la oxidación, en tanto que la adición de molibdeno mejora la resistencia a la corrosión [41] y da resistencia al picado [20]. Russick et al. [46] estudiaron el efecto corrosivo del dióxido de carbono supercrítico y cosolventes en metales. Los análisis gravimétricos y la inspección visual magnificada no indicaron evidencia de corrosión en las pruebas efectuadas con el AISI 316.

Estas razones justifican la elección del acero AISI 316 como el material para la tubería, los accesorios y los recipientes a presión que estarán en contacto directo con los extractos. A pesar de su buen comportamiento frente al ataque de la corrosión, el AISI 316 tiene un bajo esfuerzo de fluencia (σ_y) lo que restringe su uso en aplicaciones que requieren altos esfuerzos mecánicos. Por esta razón, las partes sujetas a altos esfuerzos mecánicos y sin contacto con los extractos se fabricaron en acero AISI 4340, el cual tiene un esfuerzo de fluencia más de tres veces el del acero AISI 316.

Tabla 2.2: Resumen de cálculo de los recipientes a presión. Material: Acero AISI 316.

Paso	Unidades	Reservorio	Extractor	Separador
<i>Condiciones máximas de operación</i>				
1	Temperatura (T^*)	K	373.15	373.15
	Presión (P^*)	MPa	48.5	48.5
	<i>Propiedades a condiciones máximas</i>			
	Resistencia a la tensión (σ_{ult})	MPa	565	565
	Resistencia a la fluencia (σ_y)	MPa	248	248
	<i>Parámetros de diseño</i>			
	Factor de diseño (fd)	-	1.2	1.2
	Razón de diámetros (k)	-	2	2
	Presión de diseño ($P_D = fdP^*$)	MPa	58.2	58.2
	Factor de máximo esfuerzo ($f(k) = \sqrt{3}k^2/(k^2 - 1)$)	-	2.31	2.31
<i>Verificación</i>				
2	Límite de fluencia ($P_D < P_y = \sigma_y/f(k)$)	MPa	107.39	107.39
	Límite de fatiga ($P_D < P_{lf} = 4\sqrt{3}\sigma_{ult}/(15f(k))$)	MPa	113	113
<i>Determinación de espesores mínimos</i>				
3	Radio interno (r_i)	mm	57.15	6.35
	Radio externo ($r_o = kr_i$)	mm	114.70	12.70
	Espesor radial ($\delta_{min} = r_o - r_i$)	mm	57.15	6.35
	Esfuerzo límite permisible ($\sigma_{lim} = (2/3)\sigma_y$)	MPa	163.15	163.15
	Espesor axial ($t_{min} = 2r_i\sqrt{0.4P_D/\sigma_{lim}}$)	mm	42.89	4.77
4 y 5	El diagrama completo y su evaluación digital se presentan más adelante			

Tabla 2.3: Composición química y propiedades mecánicas de los aceros AISI 316 y 4340.

Propiedades y características	Unidades	AISI 316	AISI 4340
		EN 1.4401	EN 1.6565
		DIN X5 CrNiMo 17-12-2	DIN 40CrNiMo6
<i>Composición química estándar</i>			
C		0.08	0.38 - 0.43
Mn		2.00	0.60 - 0.80
Si		1.00	0.15 - 0.30
P	% (m/m)	0.045	0.00 - 0.04
S		0.030	0.00 - 0.04
Cr		16.00 - 18.00	0.70 - 0.90
Ni		10.00 - 14.00	1.65 - 2.00
Mo		2.00 - 3.00	0.20 - 0.30
<i>Propiedades mecánicas</i>			
Resistencia a la fluencia	MPa (ksi)	248 (36)	860 (125)
Resistencia a la tensión	MPa (ksi)	565 (82)	1020 (148)
Módulo de elasticidad	GPa	193	210
Elongación	%	55	20
Dureza	HB	149	445
Coefficiente de Poisson	n.a.	0.25	0.30
<i>Propiedades físicas</i>			
Densidad	kg/m^3	8000	7850
Conductividad térmica (a 100°C)	$W/K \cdot m$	16.20	42
Capacidad calórica específica	$J/kg \cdot K$	500	460

2.4 Diseño de recipientes a presión

A continuación se presentan los diseños efectuados a partir de los resultados obtenidos al seguir el método desarrollado en la sección 2.2.3.

2.4.1 Reservorio

La Figura 2.4 presenta los detalles del diseño del reservorio de dióxido de carbono. Está conformado por (1) dos cubiertas idénticas, (2) un cuerpo cilíndrico, (3) una camisa por la que fluye refrigerante y (4) 24 tornillos grado 8 de cabeza hexagonal. El reservorio tiene como función el almacenamiento y suministro de dióxido de carbono para la bomba. Este recipiente se carga desde el cilindro de suministro o desde la descarga del condensado del intercambiador de calor, por lo cual debe abrirse solamente con propósitos de inspección y mantenimiento. De esta manera no tiene un requerimiento de apertura y cierre rápido, por lo que sus cubiertas se pueden ajustar con tornillos.

La Figura 2.5 muestra los detalles del cierre del reservorio. Puede observarse que en la cubierta hay dos canales (el detalle H) que constituyen el hogar de los sellos y son ocupados por O-rings de tamaño número 2-248 fabricados en Nitrilo (ó Buna), material que posee una temperatura de servicio entre $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $121\text{ }^{\circ}\text{C}$ [36]. La conexión AF4 es un estándar de *High Pressure Equipment Company* para presiones de servicio de hasta 68.94 MPa que permite un ajuste firme y preciso de las líneas de alimentación y descarga.

La Figura 2.6 presenta las imágenes resultado del análisis estructural del reservorio a 58.2 MPa. Los resultados indican que los esfuerzos máximos se encuentran en los bordes internos, como es de esperarse ya que son la zona de transición entre planos. Allí los elementos de la malla pueden distorsionarse y proporcionar resultados irregulares ya que la geometría o el tamaño del elemento de la malla no se ajusta bien a la forma real. Esto se detecta y corrige haciendo refinamientos sucesivos de la malla en la zona, con los que se aprecia una concentración de los esfuerzos en valores regulares o uniformes. Los refinamientos efectuados a la malla generaron 458765 elementos y 694415 nodos, con los cuales se concluyó que los esfuerzos allí no son problema para el diseño.

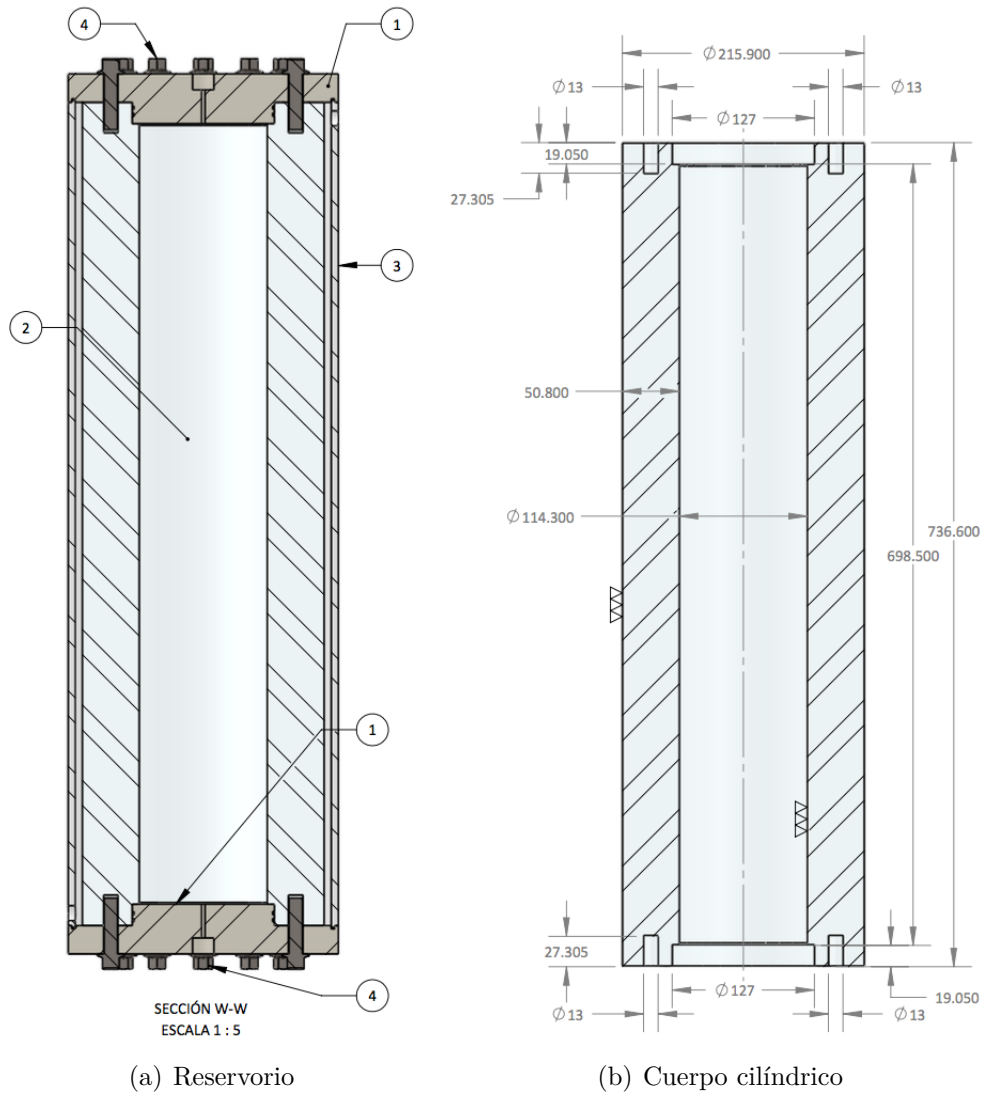


Figura 2.4: Elementos que conforman el reservorio y detalles del cuerpo cilíndrico. (1) cubiertas, (2) cuerpo cilíndrico, (3) camisa para refrigerante, (4) tornillos grado 8. El acabado de las superficies es del cuerpo cilíndrico es de tipo pulido. Las dimensiones de las cotas presentadas son milímetros.

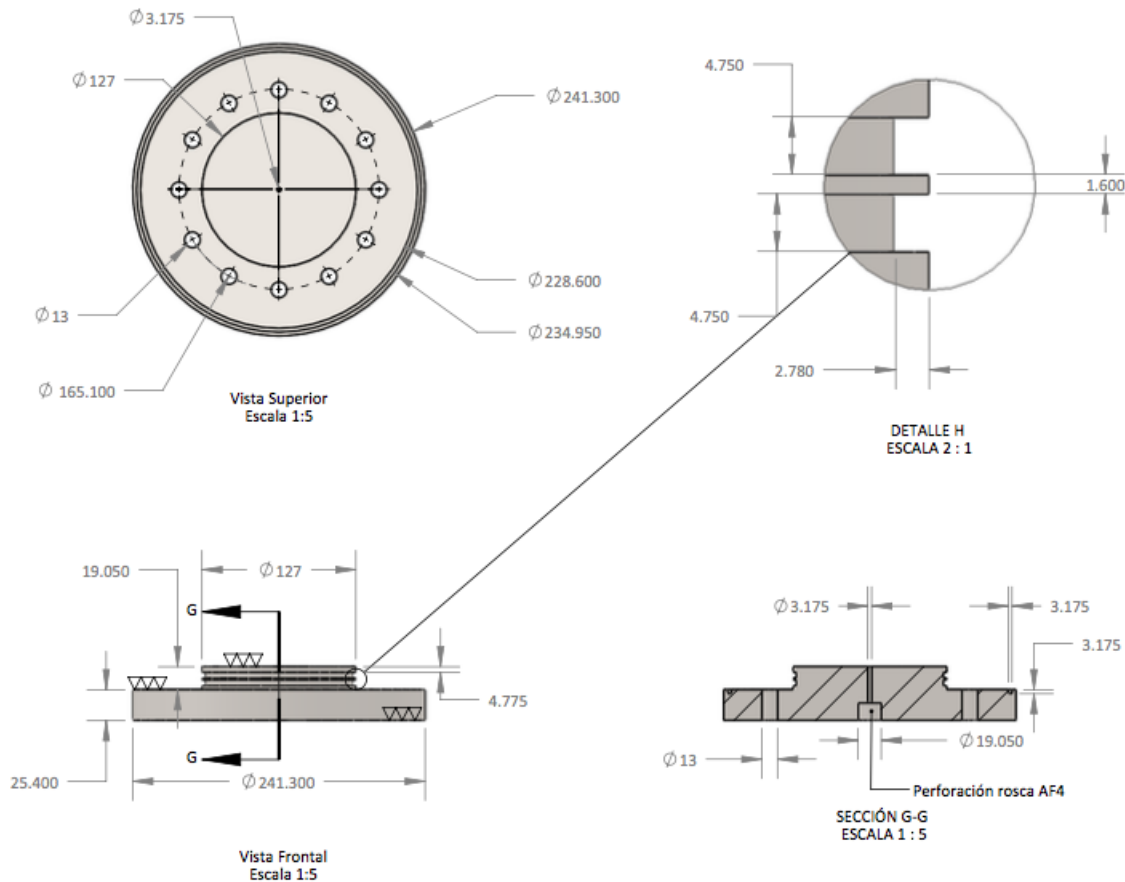


Figura 2.5: Detalles del elemento de cierre del reservorio. La vista superior muestra la distribución orificios para los 12 tornillos que ajustan la cubierta al cuerpo cilíndrico. Además de la dimensiones de la cubierta la vista frontal indica que el acabado de cada superficie es de tipo pulido. El detalle H presenta las dimensiones de los dos canales para los O-rings que forman el sello entre la cubierta y el cuerpo cilíndrico. La sección G-G indica que la conexión a la línea de dióxido de carbono es estándar del tipo AF4 de *High Pressure Equipment Company* para presiones de servicio de hasta 68.94 MPa. Las dimensiones de las cotas presentadas son milímetros.

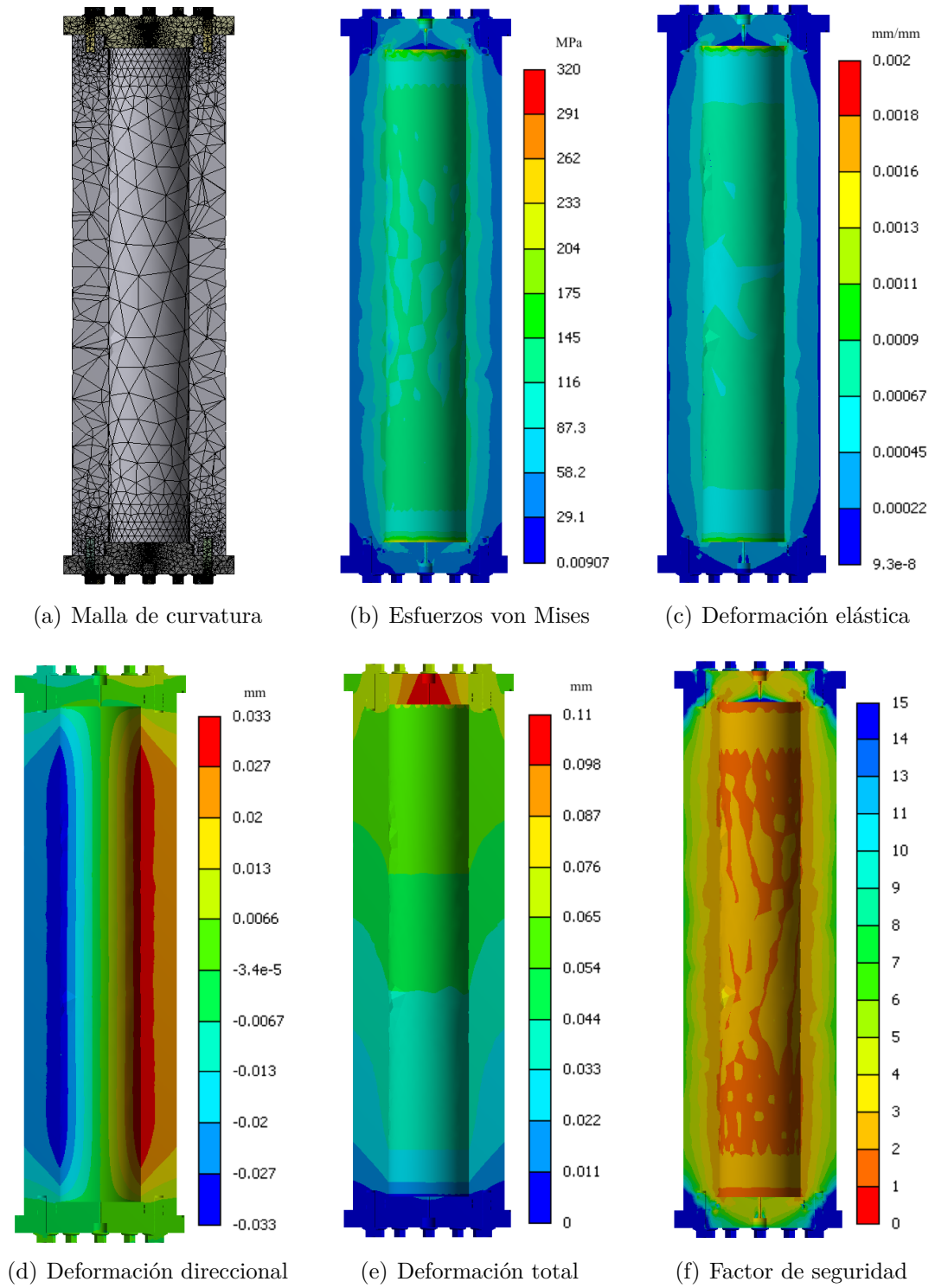


Figura 2.6: Imágenes resultado del análisis estructural del reservorio a 58.2 MPa.

2.4.2 Extractor

La Figura 2.7 presenta los elementos que conforman el extractor y detalles del cuerpo cilíndrico. Los elementos que constituyen el extractor son la cubierta inferior (1), el cuerpo cilíndrico (2), la cubierta superior (3), las abrazadera (4), 12 tornillos (5), 12 arandelas (6) y la camisa (7). El espesor de la pared del cuerpo cilíndrico (60.33 mm) es un 5.7 % mayor al calculado y las piezas que soportan la carga de presión axial superior e inferior superan en un 188 % y 38 % el espesor mínimo calculado, respectivamente. Los detalles c y d muestran las cajas para cuatro O-rings, los cuales permiten sujetar la camisa al cuerpo cilíndrico del extractor formando una cámara hermética por la cual circula el fluido de transferencia de calor. Los O-rings utilizados son del tamaño número 2-270 fabricados en fluorocarbono (Viton), material que tiene una temperatura de servicio entre -26 °C y 205 °C [36].

El cierre superior del extractor consiste de un tapón (la cubierta superior) que se inmoviliza con dos abrazaderas idénticas, las cuales permiten abrir y cerrar rápidamente el extractor. La Figura 2.8 muestra los detalles de cierre del extractor. El sello en la parte superior se logra con un empaque energizado con resorte; elaborado en PTFE (Teflón) y con resorte en acero inoxidable 304, que puede operar entre -73 °C y 315 °C [11]. El sello de la parte inferior se hace con dos O-rings de tamaño número 2-250 fabricados en fluorocarbono (Viton) [36].

El extractor cuenta con una canasta removible, que es un contenedor fabricado en acero AISI 316 donde se carga la materia prima al extractor. La Figura 2.9 presenta la canasta y su ubicación en el extractor. La canasta esta formada por (1) un cuerpo cilíndrico con rosca fina en los extremos, (2) una tapa roscada inferior, (3) un par de filtros porosos de acero o bronce, (4) un par de placas perforadas en acero, (5) una tapa roscada superior y (6) una agarradera. Una vez instalada la canasta en el extractor un empaque exterior ajusta canasta a la pared interna del extractor cerrando el paso al fluido obligándolo a pasar por el interior de la canasta.

La Figura 2.10 muestra las imágenes resultado del análisis estructural del extractor a 58.2 MPa. En los bordes internos del extractor se encuentra una concentración de esfuerzos, estando los mayores en el borde interno inferior de la caja del empaque de la cubierta superior, donde el refinamiento de la malla indica que los esfuerzos en las condiciones de la simulación alcanzan 220 MPa por lo que no comprometen el diseño. Las dimensiones de las abrazaderas sumado al mayor esfuerzo de fluencia del acero

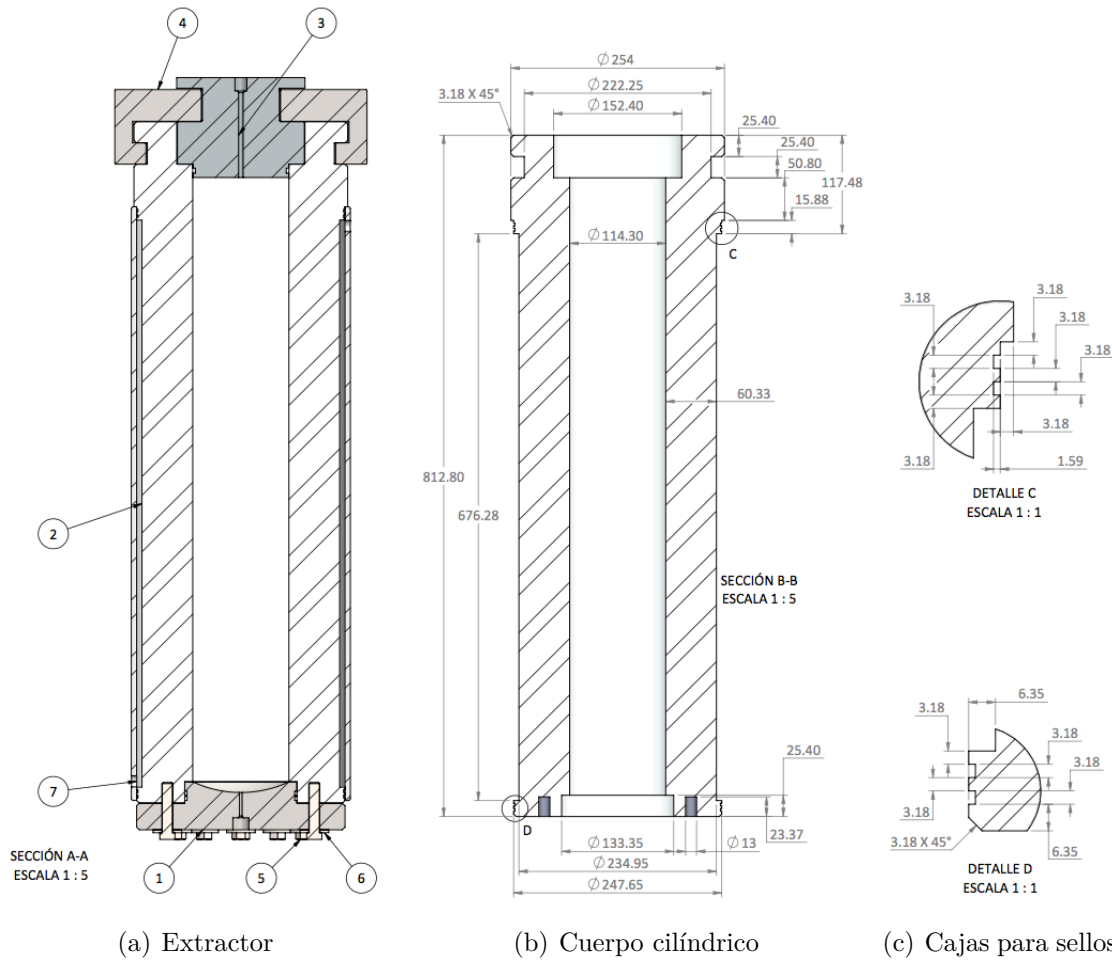
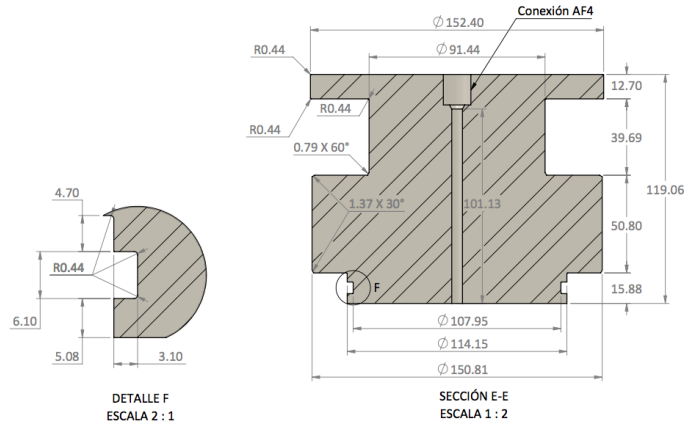
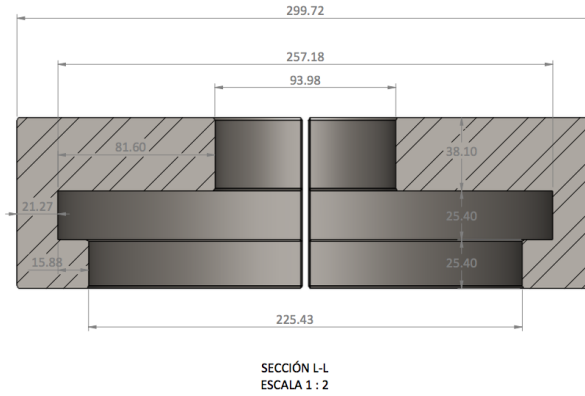


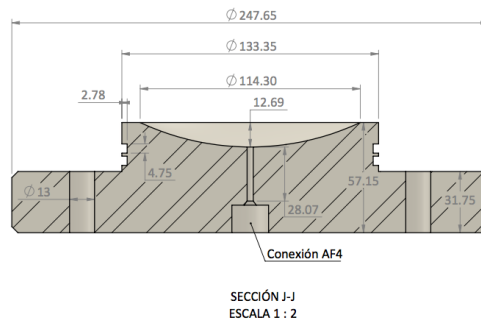
Figura 2.7: Elementos que conforman el extractor y detalles del cuerpo cilíndrico. (1) cubierta inferior, (2) cuerpo cilíndrico, (3) cubierta superior, (4) abrazaderas, (5) tornillos grado 8, (6) arandelas, (7) camisa. La sección B-B muestra la dimensiones del cuerpo cilíndrico en milímetros. Los detalles C y D corresponden a las cajas para los O-rings que hacen el sello entre el cuerpo cilíndrico y la camisa.



(a) Cubierta superior



(b) Abrazaderas



(c) Cubierta inferior

Figura 2.8: Detalles de los elementos del cierre superior e inferior del extractor. El detalle F muestra la caja para el empaque que hace el sello entre la cubierta superior y el cuerpo cilíndrico del extractor. Las dimensiones para las cotas presentadas son milímetros.

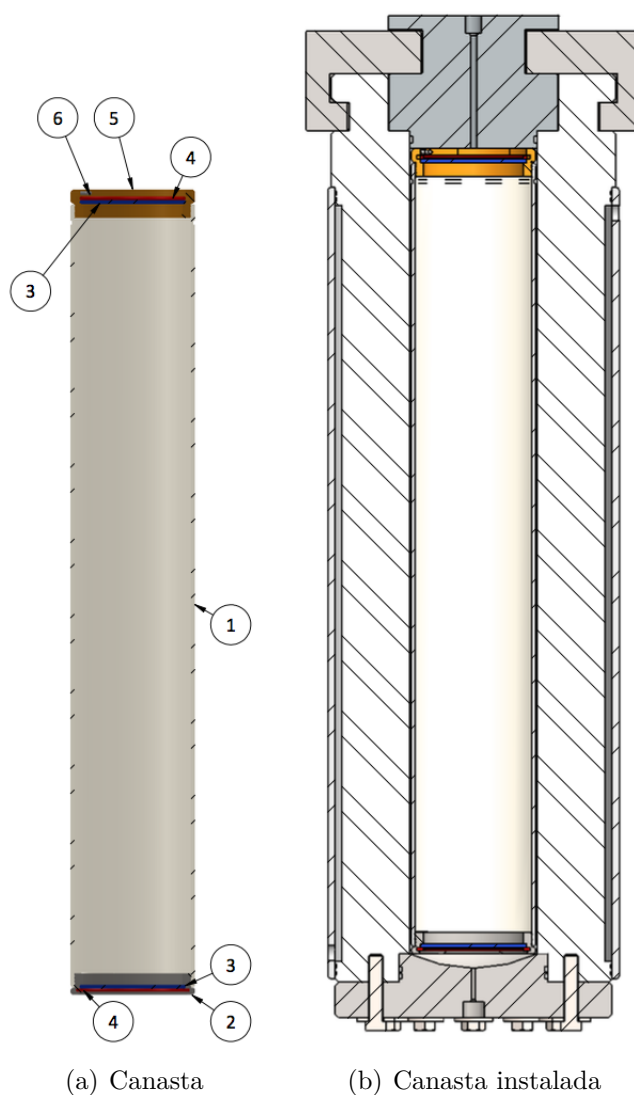


Figura 2.9: La canasta y su ubicación en el extractor. (1) cuerpo cilíndrico con rosca fina en los extremos, (2) tapa roscada inferior, (3) filtro poroso de acero o bronce, (4) placa perforada en acero, (5) tapa roscada superior, (6) agarradera.

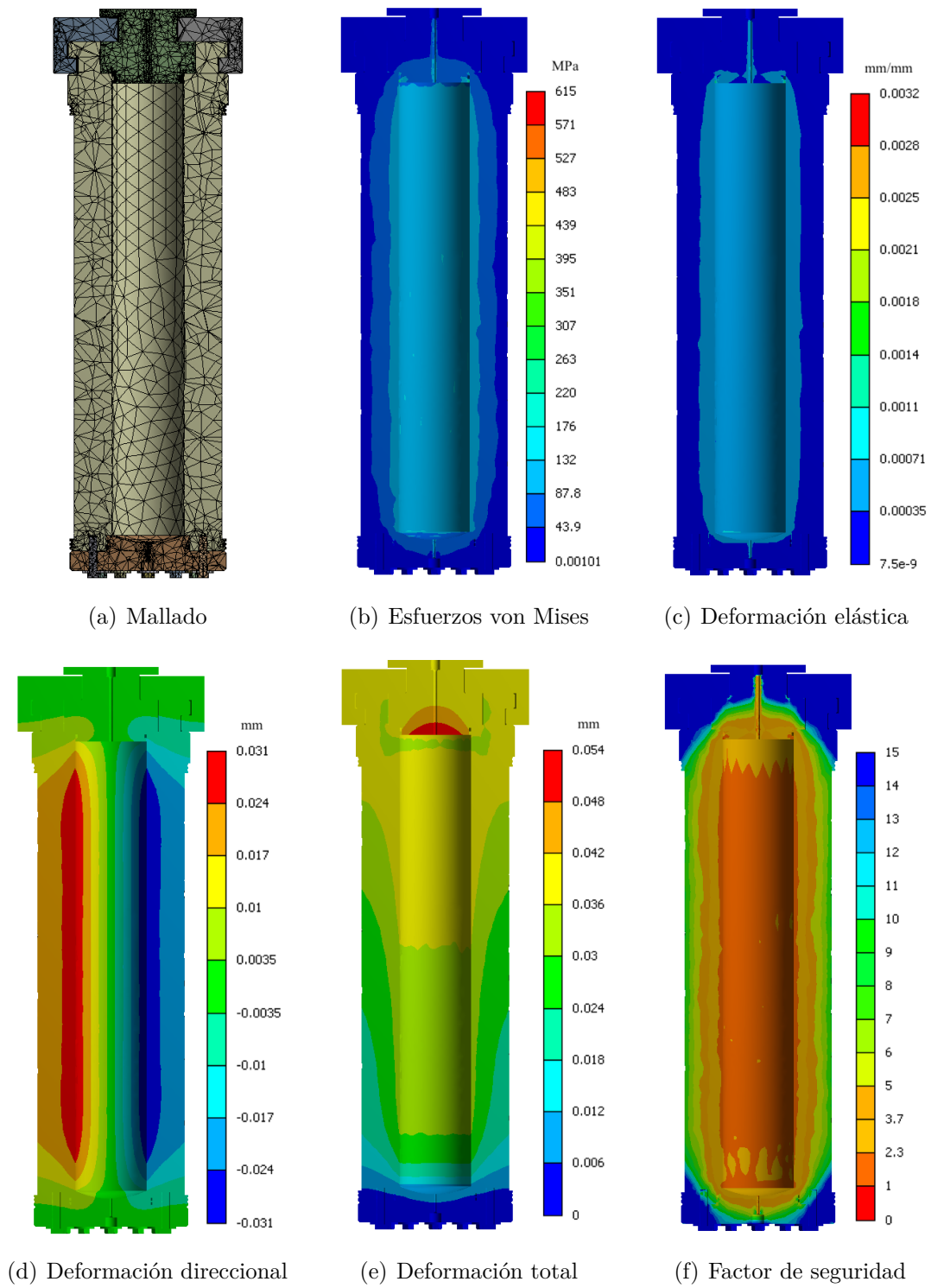


Figura 2.10: Imágenes resultado del análisis estructural del extractor a 58.2 MPa.

4340 hacen que éstas absorban los esfuerzos generados sin mayor compromiso. Para las abrazaderas el factor de seguridad obtenido es superior a 10. Igualmente las deformaciones indican que las zonas donde se presentan los máximos esfuerzos no superan un 0.3% en el caso de la deformación elástica, menos de 0.03 mm para la deformación direccional y menos de 0.055 mm en la deformación total. Bajo condiciones de servicio este diseño no debe presentar problemas de deformaciones permanentes en ninguno de sus componentes.

2.4.3 Separador ciclónico

El separador ciclónico es el recipiente donde se separa el extracto del dióxido de carbono y es esencialmente una cámara de sedimentación en la que la aceleración de la gravedad se sustituye por la aceleración centrífuga, la cual puede variar de 5 a 2500 veces la aceleración de la gravedad [20]. Por lo general, las dimensiones de un separador ciclónico se basan en el diámetro de cilindro (D). Perrut [42] estableció que $D = kd$ donde d es el diámetro interno de la entrada al separador y $2.5 \leq k \leq 4$; la altura del cilindro (L) y la altura del cono (H) se especifican respectivamente como $1.5D \leq L \leq 5D$ y $1.5 \leq H \leq 5D$ para la recuperación de extractos obtenidos en extracción con fluidos supercríticos. Los dispositivos construidos con estas especificaciones deben dar niveles elevados de separación siempre y cuando la velocidad del flujo de alimentación sea de 2 a 30 m/s y preferiblemente de 2 a 10 m/s.

Las dimensiones internas del separador ciclónico se calcularon tomando $k = 4$ y $d = 3.175$ mm, por lo que $D = 12.7$ mm, $L = H = 63.5$ mm. La Tabla 2.4 presenta la velocidad de flujo en el separador ciclónico durante la descompresión cuando $d = 3.175$ mm. Los valores sombreados corresponden a presiones y temperaturas en las que la velocidad de flujo se encuentra dentro de los intervalos establecidos por Perrut [42].

La Figura 2.11 presenta los componentes del separador ciclónico y detalles del cuerpo central. Los componentes son (1) el cabezal, donde está la alimentación y parte del cilindro; (2) la descarga de gas; (3) el cuerpo central, tiene el cono y el depósito; (4) descarga de condensado y (5) camisa. Las dimensiones externas utilizadas en la diagramación del separador ciclónico se fijaron luego de calcular los espesores mínimos de pared para el cilindro y el depósito del mismo utilizando el método desarrollado en la Sección 2.2.3.

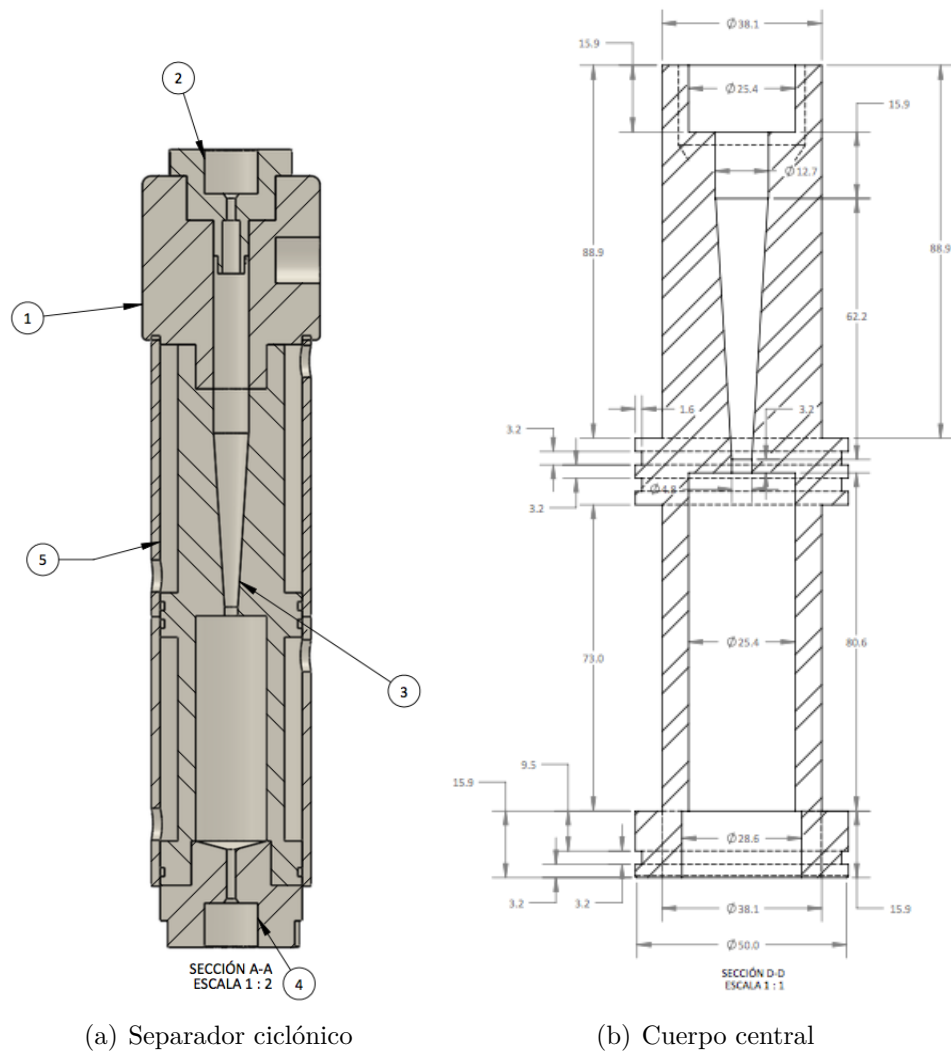


Figura 2.11: Componentes del Separador Ciclónico y detalles del cuerpo central. Separador ciclónico: (1) cabezal, (2) descarga de gas, (3) cuerpo central, (4) descarga de condensado y (5) camisa.

Tabla 2.4: Velocidad de flujo en el separador ciclónico durante la descompresión cuando $d = 3.175 \text{ mm}$.

$P_2 \text{ (MPa)}$	$Q_1 = 3.5 \text{ L/h} \quad \rho_1 = 917 \text{ kg/m}^3$			$Q_1 = 32 \text{ L/h} \quad \rho_1 = 917 \text{ kg/m}^3$		
	$T_2 = 30^\circ\text{C}$	$T_2 = 35^\circ\text{C}$	$T_2 = 40^\circ\text{C}$	$T_2 = 30^\circ\text{C}$	$T_2 = 35^\circ\text{C}$	$T_2 = 40^\circ\text{C}$
0.09	71.72	72.65	74.08	655.75	664.21	677.32
0.14	46.53	47.31	48.12	425.43	432.58	439.97
0.28	23.07	23.46	23.86	210.97	214.49	218.12
0.34	18.4	18.71	19.02	168.22	171.02	173.91
0.69	9.04	9.23	9.38	82.63	84.39	85.72
1.38	4.36	4.45	4.54	39.83	40.69	41.48
3.45	1.52	1.57	1.62	13.92	14.36	14.79
4.14	1.2	1.24	1.29	10.95	11.38	11.77
4.83	0.96	1.01	1.05	8.77	9.19	9.57
5.52	0.77	0.82	0.86	7.05	7.51	7.88
6.21	0.61	0.67	0.71	5.58	6.09	6.52
6.89	0.45	0.53	0.59	4.1	4.86	5.36
10.34	0.14	0.16	0.17	1.32	1.42	1.59

La Figura 2.12 muestra las imágenes resultado del análisis estructural del separador ciclónico a 58.2 MPa. En el depósito están concentrados los mayores esfuerzos que deberá soportar el separador ciclónico, pero ninguno de ellos constituye un riesgo para la operación. La deformación elástica máxima obtenida es inferior al 0.15 %, la deformación direccional no supera 0.01 mm y la deformación total esta por debajo de 0.025 mm. Si bien durante la operación el separador ciclónico es el equipo en el que se maneja la presión más baja, este diseño puede soportar sin mayores exigencias presiones de operación idénticas a las del extractor.

2.5 Intercambiador de calor

La función del intercambiador de calor en la planta piloto es asegurar que el dióxido de carbono ingrese al reservorio en fase líquida a una temperatura máxima de 5 °C. El intercambiador diseñado y construido fue de doble tubo.

La Tabla 2.5 muestra las propiedades termofísicas utilizadas en el cálculo del intercambiador de calor y la Tabla 2.6 presenta las especificaciones técnicas consideradas. La Tabla 2.7 presenta el dimensionamiento del intercambiador de calor, en ella se recogen todas las ecuaciones y los resultados de los cálculos organizados de forma secuencial.

El calor total a retirar del sistema es 5578 W y se calculó como la suma del calor

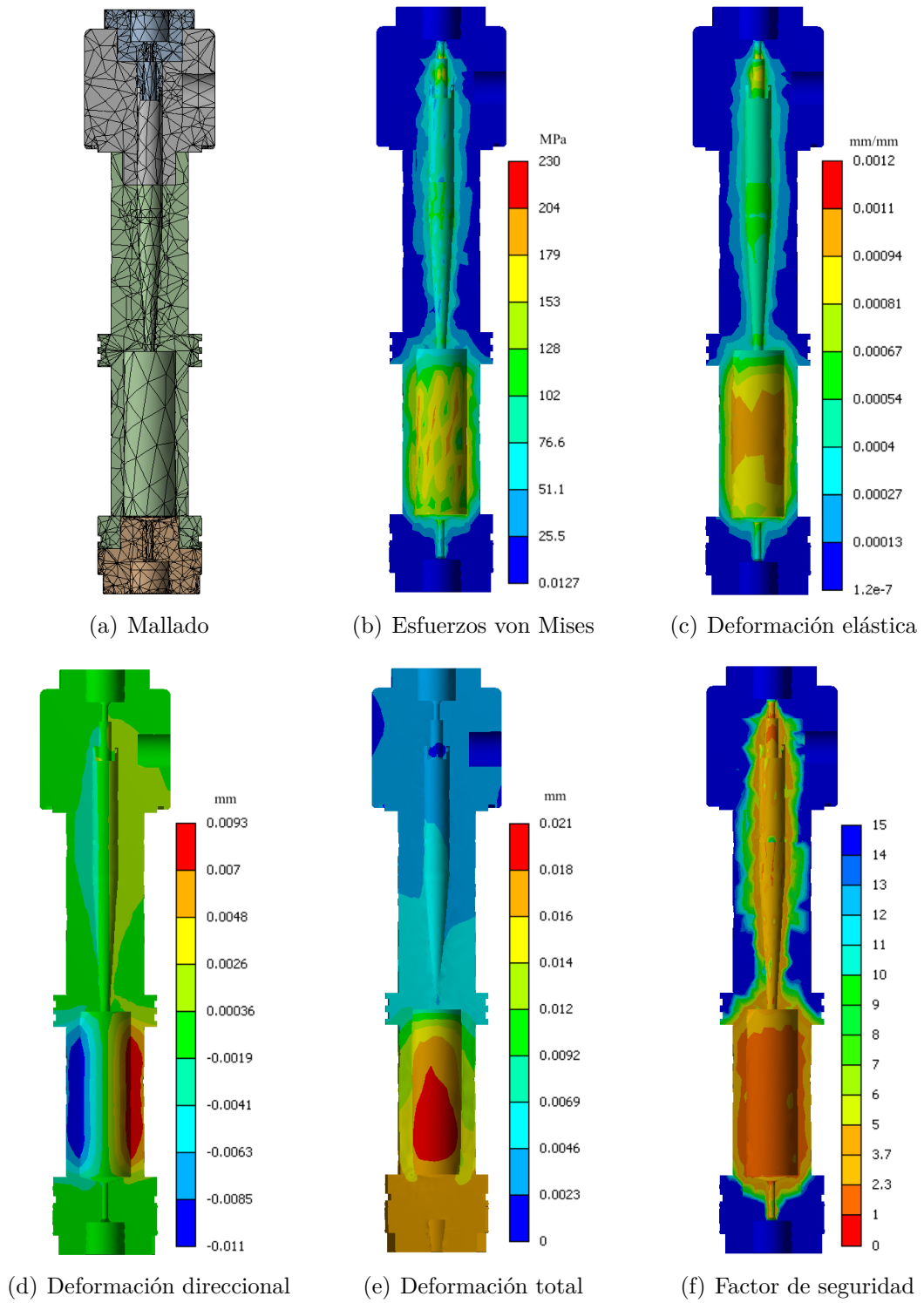


Figura 2.12: Imágenes resultado del análisis estructural del separador ciclónico a 58.2 MPa.

Tabla 2.5: Propiedades termofísicas utilizadas en el cálculo del intercambiador de calor.

Propiedades	Unidades	Acero AISI 316	Dióxido de carbono	Etilénglicol/Agua (50 %)
Capacidad calorífica, C_p	$J/(kg\ K)$	468	3161.52	3729.95
Conductividad térmica, κ	$W/(m\ K)$	13.4	0.09605	0.49
Viscosidad, μ	$Pa\ s$	-	8.898E-05	0.001864
Densidad, ρ	kg/m^3	8238	860.58	1035.02
Número de Prandtl, Pr	-	-	2.93	14.189

que se retira al máximo flujo de dióxido de carbono ($Q_1 = 378\ W$) y el calor que se retira del reservorio y de otras unidades ($Q_2 = 5200\ W$), este último se estimó como la energía que debe retirarse para disminuir en 25 K la temperatura de una masa 400 kg de acero inoxidable 316 en 15 min.

El coeficiente global de transferencia de calor se calculó con ayuda de la correlación de Gnielinski modificada [15, 43]. El dióxido de carbono fluye a presión por un *tubing* de acero inoxidable 316 de diámetro 0.25" mientras el refrigerante que es el fluido anular, se mueve por un tubo de polipropileno de diámetro 0.5" aislado con rubatex y protegido con una película de aluminio.

Tabla 2.6: Especificaciones técnicas del intercambiador de calor.

Especificaciones	Unidades	Valor
Fluido de tubing (interno)	-	Dióxido de carbono, CO_2
Fluido de anulo (externo)	-	Refrigerante, ref.
Temperatura de entrada del CO_2 , T_{h2}	K	288.15
Temperatura de salida del CO_2 , T_{h1}	K	278.15
Temperatura de entrada del ref., T_{c1}	K	273.15
Temperatura de salida del ref., T_{c2}	K	279.15
ΔT_h	K	10
ΔT_c	K	6
ΔT_{ss316}	K	25
Tiempo de enfriamiento Δt	min (s)	15 (900)
Máximo flujo volumétrico de CO_2	m^3/s (L/h)	1.3889E-5 (50)
Máximo flujo másico de CO_2 , \dot{m}_{CO_2}	kg/s	1.1953E-2
Diámetro interno del tubing D_{ii}	mm (pulg)	3.175 (0.125)
Diámetro externo del tubing D_{io}	mm (pulg)	6.35 (0.25)
Diámetro interno del tubo D_{oi}	mm (pulg)	12.7 (0.5)
Diámetro hidráulico D_{hyd}	mm (pulg)	6.35 (0.25)

Tabla 2.7: Dimensionamiento del intercambiador de calor.

Paso	Ecuación	Unidades	Magnitud
<i>1. Calor a retirar</i>			
Calor retirado al CO_2	$Q_1 = \dot{m}_{CO_2} C_{pCO_2} \Delta T_h$	J/s	378
Calor retirado al acero	$Q_2 = \frac{m_{ss316} C_{pss316} \Delta T_{ss316}}{\Delta t}$	J/s	5200
Calor total retirado	$Q_{Total} = Q_1 + Q_2$	J/s	5578
<i>Flujo de refrigerante</i>	$\dot{m}_{ref} = \frac{Q_{Total}}{C_{p_{ref}} \Delta T_c}$	kg/s	0.2492
<i>2. Zona interna</i>			
Número de Reynolds	$Re_i = \frac{4\dot{m}_{CO_2}}{\pi \mu_{CO_2} D_{ii}}$	-	53869
Factor de fricción	$f_i = (0.79 \ln(Re_i) - 1.64)^{-2}$	-	0.021
Número de Nusselt	$Nu_i = \frac{(f/8)(Re - 1000)Pr}{1.07 + 12.7(f/8)^{1/2}(Pr^{2/3} - 1)}$	-	229
Coefficiente de convección	$h_i = \frac{Nu \kappa_{CO_2}}{D_{ii}}$	$\frac{W}{m^2 K}$	6916
<i>3. Zona anular</i>			
Número de Reynolds	$Re_o = \frac{4\dot{m}_{ref}}{\pi \mu_{ref} (D_{oi} + D_{io})}$	-	8937
Factor de fricción	$f_o = (0.79 \ln(Re_o) - 1.64)^{-2}$	-	0.032
Número de Nusselt	$Nu_o = \frac{(f/8)(Re - 1000)Pr}{1.07 + 12.7(f/8)^{1/2}(Pr^{2/3} - 1)}$	-	91
Coefficiente de convección	$h_o = \frac{Nu \kappa_{ref}}{D_{ii}}$	$\frac{W}{m^2 K}$	7053
<i>4. Resistencias térmicas</i>			
Resistencia de conv. int.	$R_i = \frac{D_{io}}{D_{ii}} \frac{1}{h_i}$	$\frac{m^2 K}{W}$	2.8919E-4
Resistencia de cond.	$R_{cond} = \frac{(D_{io})/2}{\kappa_{ss316}} \ln\left(\frac{D_{io}}{D_{ii}}\right)$	$\frac{m^2 K}{W}$	1.6423E-4
Resistencia de conv. ext.	$R_o = \frac{1}{h_o}$	$\frac{m^2 K}{W}$	1.4178E-4
Coef. global de tranf. de calor	$U_o = [R_i + R_{cond} + R_o]^{-1}$	$\frac{W}{m^2 K}$	1680
<i>5. Cambios de temperatura</i>			
Dif. de temperaturas altas	$\Delta T_1 = T_{h1} - T_{c1}$	K	5
Dif. de temperaturas bajas	$\Delta T_2 = T_{h2} - T_{c2}$	K	9

Continúa en la página siguiente...

Tabla 2.7 – viene de la página anterior

Paso	Ecuación	Unidades	Magnitud
Dif. log. media de temp.	$\Delta TML = \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{Ln(\frac{\Delta T_2}{\Delta T_1})}$	K	6.81
<i>6. Dimensiones</i>			
Área de transferencia	$A_o = \frac{Q_{total}}{U_o \Delta TML}$	m^2	0.49
Longitud total	$L = \frac{A_o}{\pi D_{io}}$	m	24.1
Largo del tubing	-	m	6
Número de tubos	$L/6$	tubos	4.1
<i>7. Potencia unidad de refrigeración</i>			
COP			5
Potencia		kW	1.12
Potencia		HP	1.5

2.6 Bomba

En la planta se utiliza una bomba reciprocante de desplazamiento positivo y volumen controlado. Según Vetter et al. [57] este tipo de bombas es capaz de operar a presiones hasta 1000 MPa en una sola etapa. La bomba instalada es una MILROYAL® C, con cabezal en acero inoxidable 316, empaquetadora autoajustable de teflón con resorte y pistón cerámico (configuración que permite alcanzar hasta 68.94 MPa); el volumen de descarga es ajustable en porcentaje a través de un tornillo tipo micrómetro.

2.7 Enfriador (*Chiller*)

El *chiller* es la unidad encargada de suministrar el refrigerante para toda la planta, así que debe ser capaz de evacuar la totalidad del calor retirado en el intercambiador de calor y en el reservorio. Si se considera que en éste último se retiran 738 W como resultado de disminuir la temperatura 30 K en 15 min a 7 kg de dióxido de carbono allí almacenados, entonces el *chiller* debe poder eliminar 6330 W, lo que con un COP de 5 equivale a una potencia de refrigeración de ≈ 1.26 kW (es decir 4300 BTU/h)

Por lo tanto, se encargó el ensamble de un *chiller* con una capacidad de enfriamiento de 24000 BTU/h con una unidad condensadora Tecumseh FH4524F HR (2 HP), operando con refrigerante R22 y una bomba de suministro de 1.5 HP alimentada por un tanque de suministro de 45 L.

2.8 Planta piloto de extracción supercrítica

La Figura 2.13 presenta el diagrama de proceso e instrumentación de la planta piloto para extracción con fluido supercrítico. La planta esta distribuida en tres secciones: la sección de bombeo, conformada por el reservorio (V-101), la bomba (P-101) y el serpentín de refrigeración del cabezal de la bomba (H-101); la sección de extracción, en la que se encuentra el calentador en línea (H-102) y los extractores (V-102 y V-103); y la sección de recuperación donde están los separadores ciclónicos (V-104 y V-105) y el intercambiador de calor de doble tubo (H-103).

Todas las secciones son recorridas por dos líneas de flujo, una de alta presión por la que fluye el dióxido de carbono y otra de baja presión por la que fluye el refrigerante. Las válvulas en la línea de alta presión permiten el direccionamiento del flujo de forma que los circuitos resultantes hacen posible que los extractores y separadores operen de manera individual, en serie o en paralelo.

En la línea de baja presión las válvulas permiten aislar equipos del flujo de refrigerante y formar diferentes circuitos de flujo, pero todos ellos en serie. Así por ejemplo, el circuito α permite ajustar la temperatura de todo el refrigerante almacenado en el *chiller*, mientras el circuito β conecta en serie el serpentín del cabezal de la bomba, el reservorio y el intercambiador de calor.

Los dispositivos de seguridad de la planta son de dos tipos: válvulas de alivio y discos de ruptura. Las válvulas de alivio están ubicadas en la línea de descarga de cada recipiente. En el reservorio y los extractores las válvula de alivio abren a 41.37 MPa y en los separadores lo hacen a 10.34 MPa. Los discos de ruptura abren a 51.71 MPa en el reservorio y en el extractor, mientras en los separadores ciclónicos lo hacen a 13.79 MPa.

Las termocuplas, los transductores de presión, el encendido y apagado de las resistencias al igual que la bomba se encuentran conectados a un PLC Onrom CP1H que controla el suministro de energía eléctrica a todos los componentes que lo requieren, excepto el *chiller* que tiene un suministro de energía eléctrica independiente. En la

planta cuentan con resistencia tipo abrazadera los extractores (cada una de 5 kW) y los separadores (0.5 kW cada una); el calentador en línea tiene una resistencia de 3 kW.

Componentes del sistema

- P-101. Bomba de pistón MILROYAL.
V-101. Reservorio de CO_2 .
V-102. V-103. Extractor.
V-104. V-105. Separador ciclónico.
H-101. Serpentin de refrigeración del cabezal de la bomba.
H-102. Calentador en línea.
H-103. Intercambiador de doble tubo.
H-104. Chiller.
T01. Cilindro de suministro de CO_2 .
B01. Báscula.

Válvulas on/off en la línea de alta presión

1. Válvula de suministro de CO_2 .
2. Válvula de alimentación del reservorio.
3. Válvula de paso a la bomba.
4. Válvula de alimentación del extractor V-102.
5. Válvula de conexión Extractor V-102 y Extractor V-103.
6. Válvula de paso del Extractor V-102 al Separador V-104.
7. Válvula de alimentación del extractor V-103.
8. Válvula de paso del Extractor V-103 al Separador V-104.
9. Válvula de paso del Extractor V-103 al Separador V-105.
10. Válvula de paso del Separador V-104 al Separador V-105.
12. Válvula de recuperación de extracto en Separador V-104.
16. Válvula de recuperación de extracto en Separador V-105.
17. Válvula de purga línea de alimentación de los extractores.

Válvulas on/off en la línea de alta presión

18. Válvula de purga del Extractor V-102.
19. Válvula de purga del Extractor V-103.
20. Válvula de purga del Separador V-104.
21. Válvula de purga del separador V-105.

Válvulas de aguja en la línea de alta presión

11. Válvula de alimentación al Separador V-104.
13. Válvula de retorno de CO_2 del Separador V-104.
14. Válvula de alimentación al Separador V-105.
15. Válvula de retorno de CO_2 del Separador V-105.

Círculo α

Válvula A abierta
Válvula B cerrada

Círculo β

Válvulas abiertas: B, C, E, F, H, I, K, M, P, T y W
Válvulas cerradas: A, D, G, J, L, N, O, Q, R, S, T y V

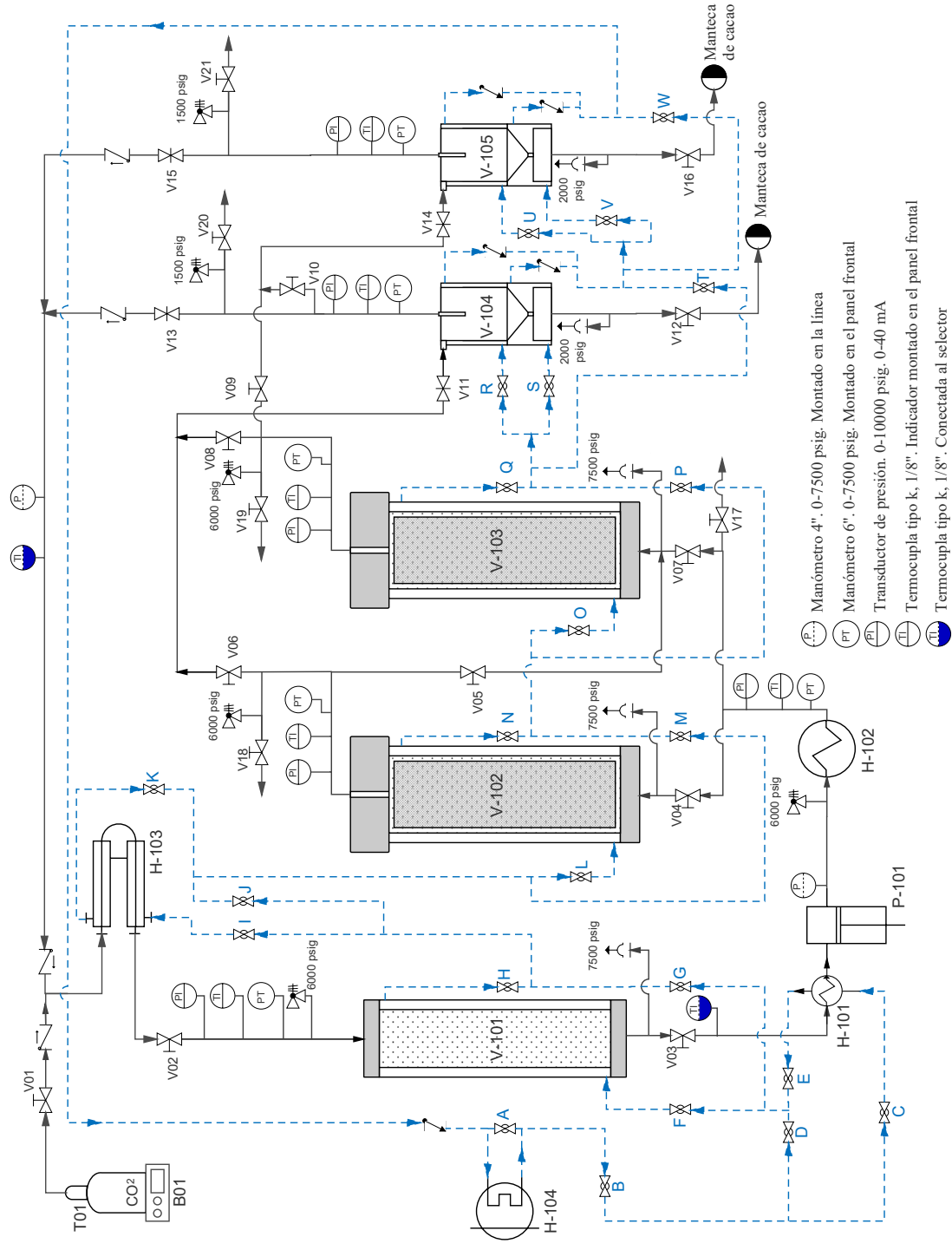


Figura 2.13: Diagrama de proceso e instrumentación de la planta piloto para extracción con fluido supercrítico.

2.9 Procedimiento operacional de la planta piloto

La Figura 2.14 presenta los cambios de estado del dióxido de carbono durante la operación de la planta piloto en un diagrama temperatura vs densidad. La primera etapa de la operación consiste en nivelar la presión del reservorio de dióxido de carbono (V-101) y el extractor (V-102 o V-103) y ajustar la temperatura del reservorio para lograr un bombeo estable que asegure la recirculación del dióxido de carbono. Con el sistema de refrigeración en circuito α se hace recircular una mezcla de 45 L de etilenglicol-agua al 50 % (v/v) hasta ajustar su temperatura a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Con las válvulas de purga abierta se hace fluir dióxido de carbono del reservorio a todo el sistema. Luego se cierran las válvulas en orden progresivo de V17 a V21 para eliminar el aire y presurizar el sistema. Una vez el refrigerante alcanza los $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ se redirige a través del circuito β para enfriar el contenido del reservorio desde la temperatura ambiente T_{amb} hasta la temperatura de bombeo T_{bom} , esto corresponde al cambio del estado 1' al estado 1 en la Figura 2.13.

En la segunda etapa se ajusta la presión del reservorio hasta la del cilindro de suministro o de compensación P_{bom} (estado c) y se inicia el bombeo del dióxido de carbono al extractor correspondiente hasta alcanzar la densidad de extracción (estado 2'); en este punto se suspende el bombeo, se cierra la válvula de alimentación del extractor y se efectúa el calentamiento del extractor a densidad constante hasta la temperatura y presión de extracción T_{ext}, P_{ext} (estado 2).

La tercera etapa es la recuperación de la manteca de cacao en los separadores ciclónicos operados en serie y el reciclado del dióxido de carbono. Para esto se permite el flujo del separador 2 (V-105) hacia el intercambiador de calor de doble tubo (H-103), se reinicia el bombeo y se hace fluir el dióxido de carbono con extracto a los separadores hasta que la presión en los separadores sea mayor a la presión en el reservorio ($P_{sep} > P_{res}$), esto ocasiona una disminución de la presión en el extractor; luego se suspende el flujo hacia los separadores con lo que se recupera la presión en el extractor; este procedimiento se repite varias veces antes de evacuar el extracto del depósito de cada separador. El regreso del dióxido de carbono al reservorio se efectúa a través del intercambiador de calor y es impulsado por la diferencia entre la presión de los separadores y la presión del reservorio ($P_{sep} > P_{res}$). En el diagrama, el estado 3 corresponde a la expansión en la válvula de paso del extractor al separador, el estado 3' marca el paso por la válvula de alimentación al separador y el estado 3'' indica las condiciones de salida del CO_2 del separador 2.

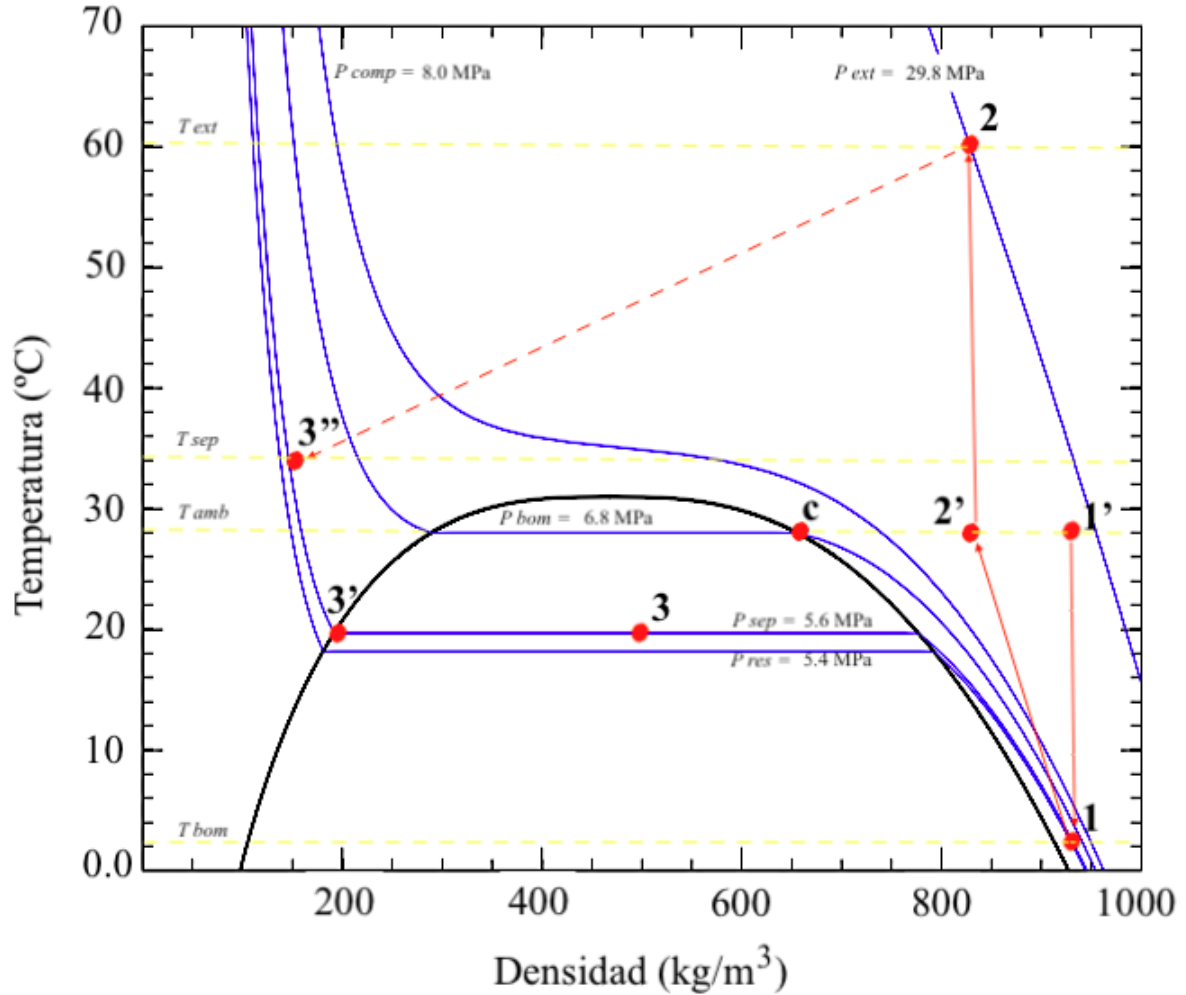


Figura 2.14: Cambios de estado del CO_2 durante la operación de la planta piloto. El cambio de estado de 1' a 1 corresponde al enfriamiento hasta la temperatura de bombeo (T_{bom}) del CO_2 que esta presurizado en el reservorio a temperatura ambiente (T_{amb}). El estado 2' representa el dióxido de carbono bombeado al extractor hasta alcanzar la densidad de extracción. El paso de 2' a 2 es el calentamiento del extractor a densidad constante hasta la temperatura y presión de extracción (T_{ext} , P_{ext}). el estado 3 corresponde a la expansión en la válvula de paso del extractor al separador, el estado 3' marca el paso por la válvula de alimentación al separador y el estado 3'' indica las condiciones de salida del CO_2 del separador 2. El punto c representa el cilindro de suministro que presuriza el reservorio.

2.10 Arranque de la planta piloto

Para el arranque de la planta piloto es necesario cumplir con el siguiente protocolo:

1. Preparación de la canasta: lo primero es revisar el perfecto estado de los filtros porosos, las placas perforadas y los empaques. Luego se procede a ensamblar el cierre inferior de la canasta, asegurándose de colocar un disco de papel filtro sobre el filtro poroso para evitar la incrustación de materiales. Se pesa la materia prima y se procede a llenar la canasta y ensamblar el cierre superior colocando sobre el material un disco de papel filtro y sobre este el filtro poroso así como el empaque externo de la canasta. se registran el peso de materia prima y el de la canasta cargada.
2. Cargar y cerrar el extractor: antes de introducir la canasta se lubrican los empaques tanto el externo de la canasta como el de la cubierta superior del extractor, esto evita que puedan sufrir algún daño tanto a la entrada como a la salida ya que la capa que queda sobre el empaque de la cubierta superior permanece intacta (la vaselina funcionó muy bien como lubricante y no deteriora los empaques). Ahora se procede a abrir la válvula de alimentación del extractor y la válvula de purga de la línea de alimentación y luego se introduce la canasta, ésto obliga la salida del aire a través de la válvula de purga y facilita el ingreso de la canasta; se coloca la cubierta superior y se traba con las abrazaderas, es recomendable que las abrazaderas se lubrique en su parte interna esto facilita su colocación. Finalmente conecte la línea de flujo de dióxido de carbono a la cubierta superior.
3. Chequeo de válvulas: inicia cerrando *todas* las válvulas sobre la línea de alta presión, luego se abren las válvulas de purga que corresponden con la línea de alimentación, la del extractor que esta cargando y las de los separadores. En este punto la línea de alta presión se encuentra lista para el ingreso del dióxido de carbono. Sobre la línea de baja presión hay que verificar que las siguientes válvulas estén abiertas A, C, E, F, H, I, K, M, P, T y W, también se debe constatar que las siguientes válvulas estén cerradas B, D, G, J, L, N, O, Q, R, S, T y V; de esta forma se garantiza que la línea de baja presión tiene configurado el circuito α y que para cambiar al circuito β solo sea necesario cerrar la Válvula A y abrir la Válvula B.

4. El cilindro de suministro o compensación: hay que encender la báscula, llevarla a cero y registrar el contenido inicial de dióxido de carbono, este deberá ser de mínimo 15 *kg*. luego se enciende el controlador de temperatura y se verifica que la temperatura de control sea de 34 °C y se apaga nuevamente.
5. Energizado de la planta: se lleva a la posición *on* el breaker bifásico (con lo que el tablero del *chiller* se enciende) y el trifásico con lo que se enciende el piloto de color verde en la puerta de la caja de controles y ahora se presiona el botón verde y todos los indicadores de las termocuplas y los transductores de presión de la planta se inicializan.
6. Verificar el llenado de las camisas: para esto, en la línea de baja presión se coloca el circuito β (Válvula A cerrada y Válvula B abierta). Para llenar la camisa por ejemplo del extractor V-101 se abren la válvula de ingreso a al camisa (conexión parte baja, Válvula L) y la de salida (conexión parte alta, Válvula N) y se cierra la válvula intermedia (Válvula M), luego se enciende el *chiller* por 15-20 segundos, luego de los cuales simultáneamente se abra la Válvula M y se cierra la Válvula L, después se cierra la Válvula N, se apaga el *chiller*. Este procedimiento se usa para llenar todas las camisas que están en la línea de baja presión. Al finalizar se configura nuevamente el circuito α (Válvula A abierta y Válvula B cerrada).
7. Inicializar el registro de datos: primero se revisa que el cable de datos, una conexión LAN, se encuentre debidamente conectado al puerto del PLC en la caja de controles y al puerto del computador. hecho esto se procede encender el computador y abrir la aplicación *planta procesos criticos*, una vez cargada se abre *Excel* y se carga una copia de la hoja *DatosCorrida_* y se corre la macro *inicio* con lo que empieza el registr de datos.
8. Determinar el estado inicial del reservorio: con los datos presión y temperatura se determina la densidad del dióxido de carbono en el reservorio, cuyo volumen útil es 7.17 L, lo que permite obtener un estimado inicial de la masa allí contenida. En este punto es necesario tener una tabla con los datos de temperatura y presión en los que debe permanecer el extractor para mantener la densidad del dióxido de carbono en el valor de extracción ya que es de mucha utilidad al momento de decidir que resistencia se apaga o se enciende.

9. Iniciar proceso: en la pantalla principal de la aplicación *planta procesos criticos* se da click en el botón *Iniciar Proceso*. A partir de este momento es posible encender la bomba y las resistencias.
10. Operación del sistema: este item del protocolo es la aplicación del procedimiento operacional descrito en la sección 2.9.

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos durante la aplicación del procedimiento operacional.

La Figura 2.15 presenta el espectro de operación característico de una extracción en la planta piloto. El espectro inicia cuándo la temperatura en el reservorio alcanza los 2 °C y las curvas muestran el comportamiento de la temperatura y la presión en cada uno de los recipientes presurizados e indica cuándo la bomba y la resistencia que calienta el extractor se encuentran encendidos. Las líneas verticales delimitan la zona de extracción.

En el espectro puede verse que las temperaturas de salida y entrada del reservorio presentan una caída vertiginosa una vez se enciende la bomba y un incremento gradual luego de apagar la bomba, este comportamiento es debido a que la lectura de las temperaturas se efectúa sobre la línea de flujo así que cuando la bomba esta en operación la circulación de fluido frío proveniente del reservorio y del intercambiador de calor enfría la línea, al dejar de circular el fluido la línea empieza a aumentar su temperatura.

La curva de la presión en el reservorio muestra que la presión disminuye al entrar en operación la bomba, esta caída de presión puede sostenerse hasta llegar a niveles que pueden incluso anular el flujo de descarga de la bomba. Por esta razón es necesario corregir la pérdida de presión desde el cilindro de suministro, haciendo éste durante el bombeo se comporte más como un tanque de compensación encargado de mantener la presión en reservorio en 6.8 MPa que es la presión de bombeo.

Para alcanzar la densidad de extracción es necesario llevar el extractor a 30 °C y 24 MPa, se esperaría que esta temperatura fuese la temperatura ambiente, sin embargo esta es un poco mayor, debido al efecto *Joule-Thomson*. Para obtener una medida de presión en el extractor que no este distorsionada primero por el efecto de infiltración del dióxido de carbono hacia polvo de cacao compactado y segundo por la homogenización interna de la temperatura, la experiencia mostró que se debe bombear hasta 26 MPa y permitir que el sistema se estabilice antes de iniciar el calentamiento.

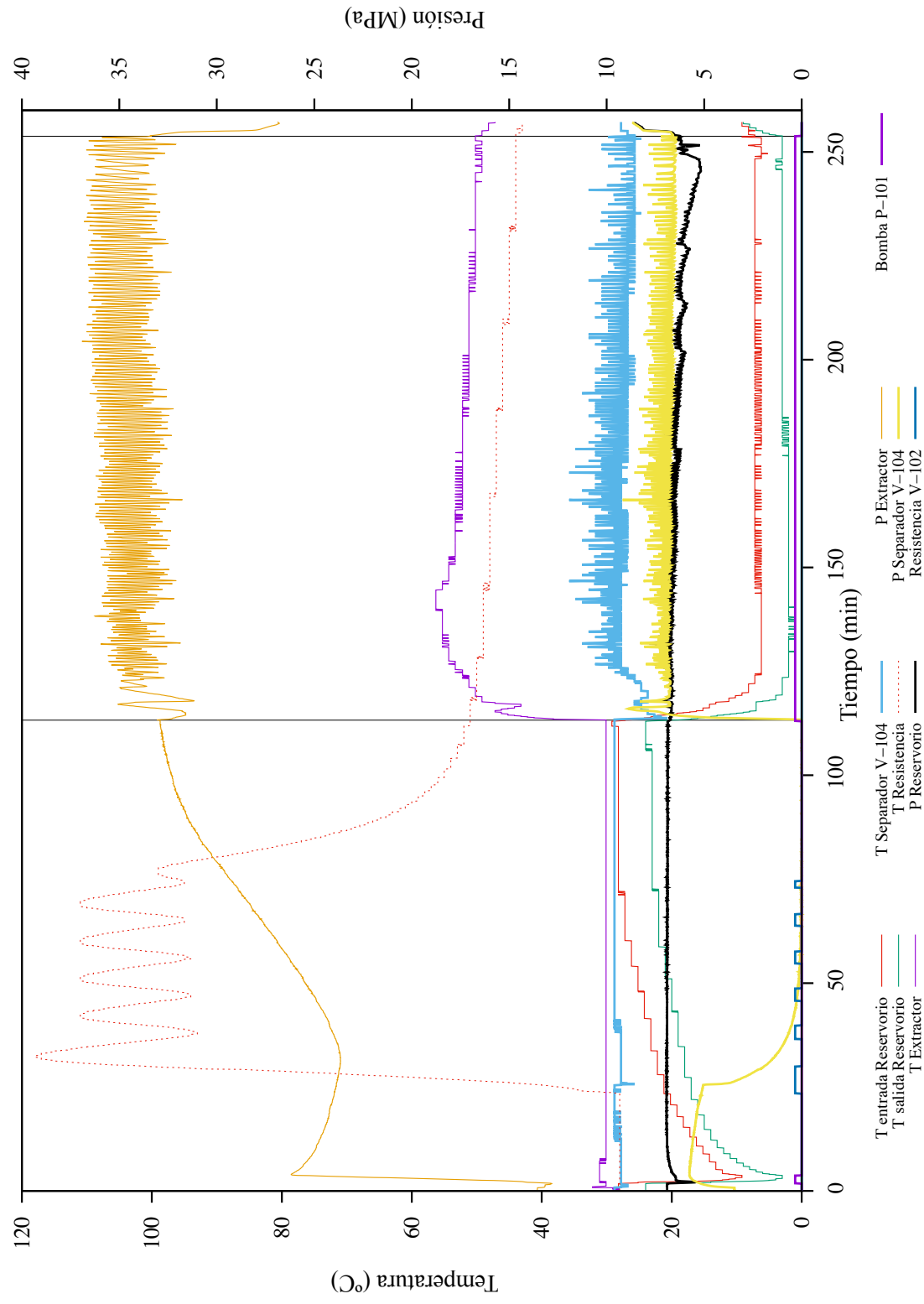


Figura 2.15: Espectro de operación característico de una extracción en la planta piloto.

Esto se refleja en la caída que exhibe la curva de presión del extractor luego de apagar la bomba y cerrar la válvula de paso. Con un bombeo estable presurizar el extractor desde 13 MPa hasta 26 MPa tardó menos de 3 min, mientras que estabilizar la temperatura y la presión tomó 20 min.

El calentamiento a densidad constante del extractor se efectuó gradualmente controlando que en los ciclos de encendido/apagado de la resistencia la temperatura no exceda los 120 °C, esto para evitar sobrecalentar los empaques de la camisa y mantener regulada la velocidad de calentamiento del extractor; después de cinco ciclos de calentamiento, la resistencia se apaga y mientras la temperatura interna del extractor se estabiliza, se monitorea el descenso en la temperatura de la resistencia y el incremento en la presión del extractor. La práctica mostró que el valor donde estas empiezan a estabilizarse, corresponde con la temperatura en el interior del extractor, en este caso la temperatura de extracción (50 °C) y la presión de extracción (32 MPa).

A partir de este punto se inicia la extracción de manteca de cacao. Inicialmente se pone en operación la bomba, esto se ve como un descenso en las curvas de temperatura de entrada y salida del reservorio. La leve caída en la curva de la presión del extractor indica la apertura de la válvula de paso entre la descarga de la bomba y la entrada al extractor.

Ahora se permite el flujo entre el extractor y los separadores V-104 y V-105 quienes operan en serie lo que produce en un rápido incremento de la temperatura en la línea de salida del extractor y en la presión de los separadores, quienes sufren un descenso en la temperatura como resultado de la presencia del efecto *Joule-Thomson*, esta vez, debido a la descompresión causada por la descarga (o alimentación) a los separadores que se encontraban sin presurizar; se deja que la presión en los separadores, alcance valores de 6 a 8 MPa, cuando esto ocurre la temperatura en los separadores llega hasta los 35 °C y la presión en el extractor a caído cerca de 2 MPa; aquí se cierra el flujo al separador y se abre el paso del separador V-105 al intercambiador de calor, la presión en el separador impulsa el dióxido de carbono a través del intercambiador de calor donde este se condensa y/o subenfria hasta la temperatura de entrada al reservorio, mientras el bombeo recupera la presión en el extractor.

La recuperación o purga de la manteca de cacao recogida en el depósito del separador se realizó cada 10 min, mientras el ciclo de presurizar y despresurizar los separadores se repite cada 2 min, permitiendo así la extracción regular de manteca de cacao, la cual no fue posible cuando el flujo hacia los separadores se mantuvo constante. Esto se explica

por que un mayor tiempo de permanencia del dióxido de carbono en el extractor permite disolver una mayor cantidad de manteca de cacao ya que se incrementa el tiempo de contacto entre la superficie del sólido y el solvente, lo que redundará en un mayor flujo difusivo hacia el solvente y una mayor permeabilidad del solvente hacia el polvo de cacao por lo que en el momento de la expansión el flujo está saturado o al menos con una mayor concentración de manteca de cacao.

La alimentación al intercambiador de calor que hasta el momento había sido desde el cilindro de suministro, es ahora alternada de forma automática entre éste y el separador V-105 por dos válvulas cheque cuyos flujos están enfrentados y su apertura o cierre es determinada por el flujo de mayor presión.

La curva de presión en el extractor muestra que alrededor del minuto 200 el espacio entre las líneas empieza a aumentar haciendo evidente un incremento en el tiempo que tarda el extractor en recuperar la presión; en el reservorio la presión que inicialmente oscilaba entre 7 y 6.5 MPa, pasa a hacerlo entre 6.5 y 6 MPa y alrededor del minuto 224 esta entre 6 y 5 MPa, para éste momento las temperaturas de entrada y salida del reservorio han aumentado un grado Celsius.

Esta situación de deterioro progresivo ocurre por la operación conjunta de factores que impiden al cilindro de suministro compensar efectivamente la pérdida de presión en el reservorio, estos factores son (1) la cantidad de CO_2 en el cilindro de compensación disminuido a un punto en el que aunque la presión de éste se incrementa por calentamiento, el fluido de compensación que suministra es menos denso y de mayor temperatura haciendo que (2) el intercambiador de calor entregue al reservorio un fluido de menor densidad a menor presión y mayor temperatura, lo que ocasiona que (3) la cantidad neta de CO_2 en el reservorio disminuya pues el flujo de salida tiene una mayor densidad que el de entrada, éste vaciado progresivo del reservorio produce un efecto de vacío que eventualmente dejará a la bomba operando con una cabeza neta de succión negativa, situación en la que no se produce descarga de fluido; la experiencia mostró que esta situación crítica se alcanza cuando las temperaturas de entrada y salida del reservorio están con valores superiores a 8 y 5 °C, respectivamente.

2.11 Epílogo

En este capítulo se desarrolló y evaluó (1) una metodología para acelerar el diseño de recipientes monobloque sometidos a presión interna, esta permite obtener de forma rápida los espesores mínimos para los elementos que soportan las cargas en las direcciones axial y radial de forma que se pueden evitar los problemas de deformación permanente y los de falla por fatiga cumpliendo con los requerimientos operacionales del recipiente; (2) un procedimiento operacional para la utilización del dióxido de carbono como fluido de extracción en condiciones supercríticas; en el que (3) se determinó que para el bombeo regular de dióxido de carbono líquido, el reservorio debe mantenerse un temperatura inferior a 2 °C y una presión superior a 6.0 MPa, preferiblemente 8.3 MPa; (4) del mismo modo se estableció que la mayor permanencia del dióxido de carbono en el extractor ocasionada por los ciclos de expansión permite una extracción regular de manteca de cacao.

Capítulo 3

Extracción de Manteca de Cacao con CO_2 Supercrítico

3.1 Introducción

En el análisis de la literatura efectuado en el Capítulo 1 se encontró que la baja solubilidad de la manteca de cacao en el dióxido de carbono se refleja en largos tiempos de extracción, y que el área superficial del sustrato es una variable importante para la extracción supercrítica. Los tamaños de partícula pequeños, además de producir una mayor área superficial, también hacen más tortuosa la ruta del solvente en la cámara de extracción, lo que incrementa el tiempo de contacto sustrato-solvente y beneficia el proceso de extracción. Aparte de la reducción del tamaño de partícula, la tortuosidad puede cambiarse modificando el empaquetado de las partículas, y el contacto sustrato-solvente se puede aumentar incrementando la densidad del dióxido de carbono. En éste capítulo se estudia la influencia del empaquetado del sustrato y la densidad del dióxido de carbono sobre el rendimiento de la extracción supercrítica de manteca de cacao a partir del polvo de cacao. También se busca una forma rápida para determinar el contenido total de manteca de cacao y se indaga sobre la composición de la manteca de cacao extraída y su comparación con la que se reporta en la literatura para manteca de cacao de diferentes orígenes.

3.2 Caracterización de la materia prima

El polvo de cacao utilizado en este estudio es producido por Casaluker bajo la denominación de cocoa natural. La Figura 3.1 muestra la distribución de tamaño de partícula del polvo de cacao. Esta distribución se obtuvo por difracción laser en un analizador *Shimadzu Sald-3001*. El polvo de cacao se dispersó en etanol, presentó un índice de refracción de 1.7 y un rango de absorbancia de 0.010 a 0.200. La distribución de tamaño de partícula tiene una media de $15.7 \pm 0.2 \mu m$, y muestra que solo el 20 % de las partículas tiene un tamaño superior a $20 \mu m$. Además, el 80 % de las partículas tiene un tamaño entre 10 y $50 \mu m$.

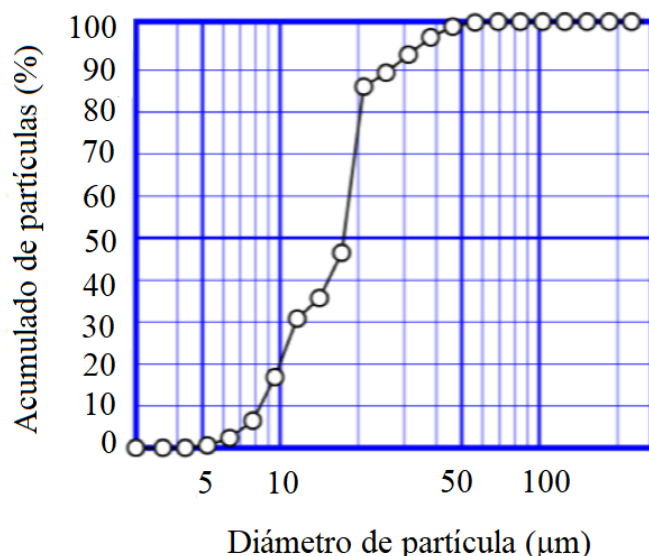


Figura 3.1: Distribución de tamaño de partícula del polvo de cacao.

3.2.1 Contenido de manteca de cacao

La determinación de grasas y aceites se efectúa generalmente por el método de extracción Soxhlet, el cual se encuentra ampliamente documentado y normalizado por distintas organizaciones [31] como la *German Fat Science Society (DGF)*, la *American Oil Chemists' Society (AOCS)*, la *International Organization for Standardization (ISO)*, y la *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*, entre otras.

El ensayo para la deteminación del contenido de manteca de cacao en el polvo de cacao, descartando la preparación de la muestra, se realiza en dos etapas, la primera es la extracción de la manteca de cacao por parte del solvente y la segunda es la recuperación de la manteca de cacao o eliminación del solvente. La duración de la etapa de extracción con solvente es 8 h [16, 40], lo que plantea un inconveniente cuando el número de muestras a analizar es grande. En la literatura se presentan diferentes alternativas para reducir la duración de la etapa de extracción, entre las que se encuentra la extracción asistida por microondas [14, 30, 44, 52] y la extracción asistida por ultrasonido [26, 33].

En este trabajo se efectuó una comparación entre la extracción asistida por ultrasonido y la extracción asistida por microondas, teniendo como referencia la extracción Soxhlet. A continuación se describe la determinación del contenido de manteca de cacao y los procedimientos de extracción utilizados.

Contenido de manteca de cacao

El contenido de manteca de cacao (Mc) es una determinación gravimétrica que se expresa como porcentaje de acuerdo con la ecuación:

$$Mc = \frac{M_2 - M_1}{M_0} \times 100 \quad (3.1)$$

donde M_0 = masa de la muestra del polvo de cacao,
 M_1 = masa del balón en el que se recolectará la mezcla solvente manteca de cacao (inicialmente vacío),
 M_2 = masa del balón obtenida al final de la recuperación de la manteca de cacao.

Todas la mediciones se efectúan con una precisión de ± 0.0001 g.

Recuperación de la manteca de cacao

La recuperación de la manteca de cacao consiste en sacar el solvente en dos pasos, el primero es la destilación en un rotaevaporador, lo que permite recuperar la mayor parte del solvente y el segundo es la eliminación del solvente remanente por calentamiento en un horno a 100 ± 1 °C por 2 h. la recuperación termina con el enfriamiento hasta temperatura ambiente en un desecador.

Extracción Soxhlet

La muestra de polvo de cacao (M_0) se pesa en un dedal y se introduce en el aparato de extracción Soxhlet conectado a un balón de 200 mL (previamente pesado, M_1) ubicado sobre una manta eléctrica de calentamiento. Se agregan 180 mL de hexano lavando la muestra en el dedal y llenando el balón que se mantiene a 65 °C. El flujo del condensador se ajusta para generar un sifón cada 5 minutos. La extracción se mantiene de forma continua por 8 h, luego de las cuales se retira el dedal y se efectúa la recuperación de la manteca de cacao como se describió.

Extracción asistida por ultrasonido

La muestra de polvo de cacao (M_0) se pesa en un recipiente al cual se le adicionan 50 mL de hexano. Luego la sonda de ultrasonido se introduce en el recipiente homogeneizando la mezcla por 3 min. El ciclo de aplicación de ultrasonido consiste en un pulso de 45 s y una pausa de 5 s, con una amplitud de 50 %. Una vez finalizado el ciclo de ultrasonido, se centrifuga la mezcla durante 10 min a 4400 rpm. La fase líquida resultante se trasvasa a un balón (previamente pesado, M_1) y se efectúa la recuperación de la manteca de cacao como se describió.

Extracción asistida por microondas

La muestra de polvo de cacao (M_0) se pesa en un recipiente transparente a las microondas al cual se le adicionan 50 mL de hexano y se introduce a un horno de microondas por 5 min. El ciclo de aplicación de microondas se ejecuta al 100 % de la potencia. Una vez finalizado el ciclo de microondas, se centrifuga la mezcla durante 10 min a 4400 rpm. La fase líquida resultante se trasvasa a un balón (previamente pesado, M_1) y se efectúa la recuperación de la manteca de cacao como se describió.

Comparación de resultados

La Tabla 3.1 presenta el contenido de manteca cacao extraída del polvo de cacao. La cantidad de manteca de cacao obtenida está expresada como porcentaje en masa de la muestra estudiada. El análisis estadístico inicia comprobando la normalidad de los datos obtenidos en cada método y luego se establece si existe una diferencia significativa en las medias calculadas para cada serie de datos.

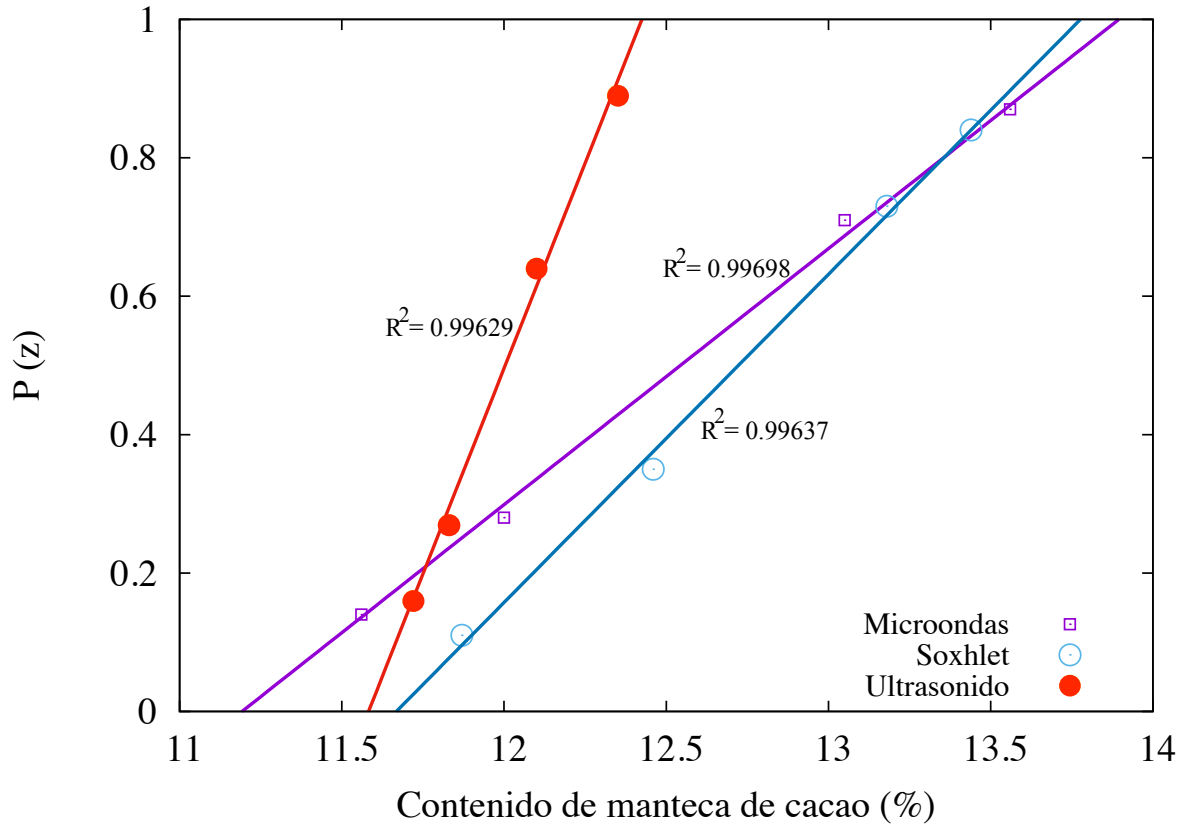


Figura 3.2: Gráfica de probabilidad normal para el contenido de manteca de cacao.

La Figura 3.2 presenta el gráfico de probabilidad normal para el contenido de manteca de cacao determinada por cada uno de los métodos evaluados. En este gráfico se observa que los datos se ajustan a una línea recta. El coeficiente de correlación R^2 es mayor que 0.99 en todos los casos, lo cual indica que los datos se ajustan a una distribución de probabilidad normal, por lo tanto es razonable aplicar las pruebas de hipótesis

Tabla 3.1: Contenido de manteca de cacao obtenida del polvo de cacao.

Tratamiento	Observaciones				Media	Varianza	Desviación estándar	Error estándar
	1	2	3	4				
Soxhlet	12.46	13.44	13.18	11.87	12.74	0.506	0.711	0.356
Ultrasonido	12.10	12.35	11.72	11.83	12.00	0.080	0.283	0.141
Microondas	13.05	13.56	12.00	11.56	12.54	0.851	0.922	0.461
					12.43	0.498	0.706	0.204

para la comparación de las medias de cada uno de los métodos.

Las hipótesis para la comparación estadística se establece considerando que la extracción Soxhlet puede sustituirse tanto por la extracción asistida por microondas como por la asistida por ultrasonido y que cada método de extracción es un tratamiento independiente, por lo que

$$H_0 : \mu_{Soxhlet} = \mu_{Ultrasonido} = \mu_{Microondas} \quad (3.2)$$

donde H_0 = hipótesis nula,

$\mu_{Soxhlet}$ = media para el contenido de manteca de cacao por el método Soxhlet,

$\mu_{Soxhlet}$ = media para el contenido de manteca de cacao por el método asistido por ultrasonido,

$\mu_{Soxhlet}$ = media para el contenido de manteca de cacao por el método asistido por microondas.

y la hipótesis alternativa H_1 es

$$H_1 : \mu_{Soxhlet} \neq \mu_{Ultrasonido} \neq \mu_{Microondas} \quad (3.3)$$

Tabla 3.2: Análisis de varianza de los datos del contenido de manteca de cacao.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F_0	F crítico
Entre tratamientos	1.16832	2	0.58416	1.21949	4.25649
Dentro de los tratamientos	4.31115	9	0.47902		
Total	5.47947	11			

La Tabla 3.2 presenta el análisis de varianza de los datos de contenido de manteca de cacao. Los resultados muestran que el valor del estadístico de prueba es menor al valor crítico ($F_0 < F_{0.05,2,9}$) por lo tanto se acepta la hipótesis nula H_0 , es decir no hay una diferencia significativa en la media de los tratamientos así que el contenido de manteca de cacao puede obtenerse por cualquiera de los métodos evaluados y no se encontrará una diferencia significativa.

En conclusión, la extracción de la manteca de cacao asistida por microondas además de una reducción significativa en el tiempo del ensayo permite analizar varias muestras de forma simultanea. Por estas razones en este trabajo se determinaron los contenidos de manteca de cacao en el polvo de cacao utilizando la extracción asistida por microondas.

Tabla 3.3: Características de los cinco principales triglicéridos en la manteca de cacao.

Triglicérido	NC	ED	NP	Masa molar	Concentración [24]
1,2-Oleina-3-Palmitina (POO)	52	2	48	859.395	2.26 ± 0.16
1,3-Palmitina-2-Oleina (POP)	50	1	48	833.358	18.14 ± 0.26
1,2-Oleina-3-Estearina (SOO)	54	2	50	887.448	3.29 ± 0.17
1-Palmitina-2-Oleina-3-Estearina (POS)	52	1	50	861.411	48.68 ± 0.30
1,3-Estearina-2-Oleina (SOS)	54	1	52	889.464	31.63 ± 0.29

NC: número total de carbono. ED: número de dobles enlaces. NP: número de partición

Finalmente el contenido de manteca de cacao del polvo de cacao es de 12.43 ± 0.70 % con un nivel de confianza del 95 %.

3.2.2 Contenido de triglicéridos

Koeber et al. [24] reportaron valores de áreas relativas de señales cromatográficas de los 16 triglicéridos identificados en la manteca de cacao por cromatografía gas-líquido con detección de ionización de flama (GLC-FID). De estos valores se desprende que solo cinco triglicéridos representan el 88 % de la masa de la manteca de cacao.

La Tabla 3.3 muestra algunas características de los triglicéridos y las composiciones en masa reportadas por Koeber et al. [24]. El número de partición (NP) se calcula como la diferencia entre el número total de carbonos en el triglicérido (NC) y el doble del número de enlaces dobles que posee (ED). Por ejemplo, para el POO el número de partición es $NP = (16 + 2 \times 18) - 2 \times (2 \times 1) = 48$. Los triglicéridos con igual número de partición se denominan pares críticos y conforman un grupo difícil de separar [35, 58] ya que sus propiedades son muy similares por ello generalmente eluyen juntos o en franjas contiguas muy estrechas.

La cromatografía líquida de alto desempeño de fase reversa, RP-HPLC por sus siglas en inglés, realiza la separación de las moléculas sobre la base de su hidrofobicidad, es decir la separación depende de la unión hidrofóbica de la molécula de soluto desde la fase móvil a los ligandos hidrófobos inmovilizados unidos a la fase estacionaria. La mezcla de solutos se aplica al sorbente (fase estacionaria) y luego los solutos se eluyen por la adición de un solvente orgánico en la fase móvil. La elución de los solutos ocurre en orden creciente de hidrofobicidad.

La Tabla 3.4 presenta algunos trabajos reportados en la literatura sobre la determinación de triglicéridos por RP-HPLC. En todos los casos se utilizó como fase estaciona-

Tabla 3.4: Determinación de triglicéridos por RP-HPLC reportados en la literatura.

Referencia	Fuente de triglicéridos	Fase móvil / columna / detector / duración
[9]	Aceites de linaza, maíz, oliva, girasol y calabaza.	acetonitrilo:dietileter 10:4-6.5 (v/v). 0.1 mL/min C-18, 60 x 2 mm, 6 μm UV (210 nm) 15 min.
[19]	Manteca de cacao.	(acetonitrilo:isooctano):2-propanol, (50:20):27 (v/v) C-18; 250 x 4.6 mm, 5 μm UV (215 nm) 30 min.
[49]	Manteca de cacao.	acetonitrilo:tetrahidrofurano 73:27 (v/v). 1.0 mL/min 2 columnas C-18, 150 x 4.5 mm, 3 μm UV (220 nm) > 90 min.
[54]	Aceite de las semillas de granada.	acetonitrilo:diclorometano, 20:80 (v/v) con 0.4 % vol. de trietilamina. 1.0 mL/min C-18; 250 x 4.6 mm, 5 μm UV (280 nm) > 40 min.

ria columnas empacadas con octadecilsílica mejor conocidas como C18, mientras la fase móvil fue una mezcla de acetonitrilo, un solvente de polaridad media, con un solvente de menor polaridad (como 2-propanol, diclorometano y tetrahidrofurano) o apolar (como dietileter o isooctano). La detección de los triglicéridos se realizó a longitudes de onda comprendidas entre 210 y 280 nm.

En este trabajo se implementó un método de cromatografía líquida de alto desempeño de fase reversa con detección ultravioleta (RP-HPLC UV) para la determinación de los cinco principales triglicéridos que componen la manteca de cacao. A continuación se describe el método y los aspectos más relevantes de su desarrollo.

Descripción del método

Primero se prepara la muestra tomando 35 mg de manteca de cacao y se disuelven en 2-propanol hasta completar 5 mL de solución. Luego se inyectan 5 μL de la muestra

Tabla 3.5: Condiciones experimentales para la separación de triglicéridos por HPLC.

Variable de separación	Unidad	Especificación
<i>Fase estacionaria</i>		
Dimensiones (L x DI)	mm	150 x 2.1
Tamaño de partícula	μm	2.2
Tipo de columna		C_{18}
Referencia de columna		<i>Mediterranea SEA 18</i>
<i>Fase Móvil</i>		
Solvente A		acetonitrilo
Solvente B		2-propanol
Concentración A/B	% (v/v)	40/60
Tasa de flujo	ml/min	0.4
Temperatura	K	293.15
<i>Tamaño de la muestra</i>		
Volumen de inyección	μL	5.0
<i>Detector</i>		
Tipo de detector		UV-vis de arreglo de diodos
Longitud de onda	nm	208

preparada en la columna cromatográfica y se efectúa la elución con una solución de acetonitrilo y 2-propanol en relación 40/60 (v/v). La Tabla 3.5 presenta las condiciones experimentales para la separación de triglicéridos en el HPLC.

La determinación de triglicéridos se efectuó en un sistema cromatográfico *Agilent Technologies HPLC 1260 Infinity* provisto de una bomba cuaternaria (para presiones hasta 400 bar), un detector UV-vis de arreglo de diodos, un muestreador automático y un compartimento para el acondicionamiento térmico de las columnas. El sistema se administra desde *Agilent OpenLab (EZChrom Edition) Version A.04.03 Build 4.1.39.0*.

La Tabla 3.6 muestra el tiempo de retención de los triglicéridos y su ventana de

Tabla 3.6: Tiempo de retención de los triglicéridos y su ventana de detección.

Triglicérido	Tiempo de retención (min)			Media	Desviación estándar	2.50 %	Ventana de detección	
	1	2	3				Inferior	Superior
POO	7.012	6.991	6.855	6.953	0.085	0.174	6.779	7.126
POP	7.317	7.300	7.159	7.259	0.087	0.181	7.077	7.440
SOO	8.559	8.540	8.365	8.488	0.107	0.212	8.276	8.700
POS	8.945	8.935	8.749	8.876	0.110	0.222	8.654	9.098
SOS	10.985	10.981	10.735	10.900	0.143	0.273	10.628	11.173

Tabla 3.7: Comparación de la distribución de los cinco principales triglicéridos.

Método	Porcentajes relativos de área				
	POO	POP	SOO	POS	SOS
Soxhlet	4.060	34.580	3.020	40.860	17.470
Microondas	3.900	33.960	2.830	41.000	18.310
Ultrasonido	4.180	33.920	2.960	40.480	18.450
Media	4.047	34.153	2.937	40.780	18.077
Desviación estándar	0.140	0.370	0.097	0.269	0.530
Error estándar	0.081	0.214	0.056	0.155	0.306

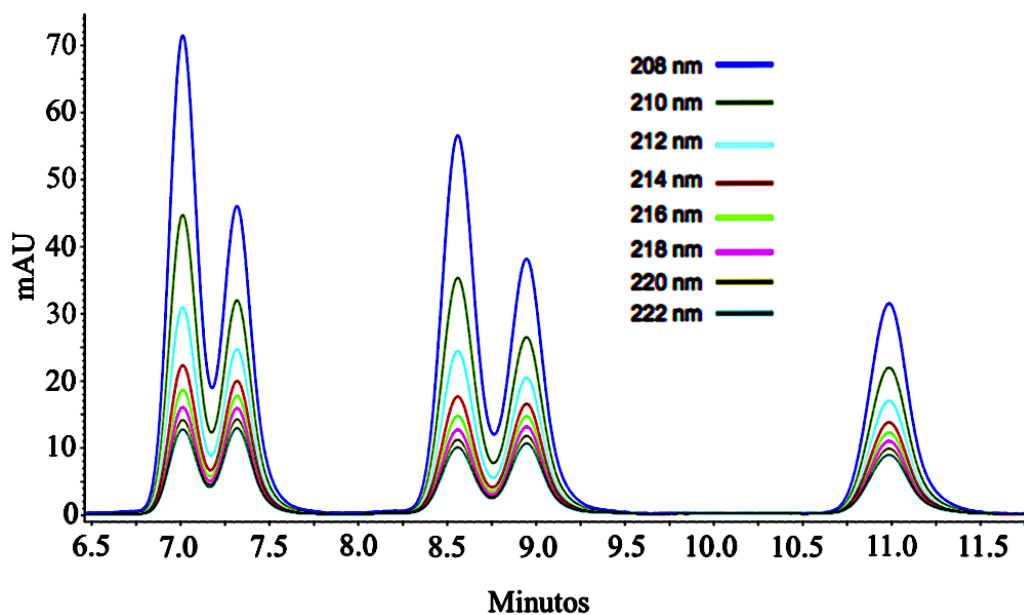
detección. El tiempo de retención es el tiempo transcurrido entre la inyección de la muestra y la aparición del pico en el detector al final de la columna. Los límites inferior y superior de la ventana de detección se obtuvieron restando y sumando el 2.5 % del valor medio respectivamente; en cada caso este valor corresponde a dos veces la desviación estándar de la media.

La Figura 3.3 muestra los cromatogramas de patrones sintéticos. Para la calibración del método se prepararon diferentes soluciones patrón utilizando un estándar de pureza superior a 98 % para cada triglicérido. La parte (a) de la figura presenta los cromatogramas de una solución patrón a diferentes longitudes de onda, e indica que la mayor absorción se da a una longitud de onda de 208 nm; la parte (b) muestra los cromatogramas para soluciones patrón de diferente concentración a 208 nm. En el Apéndice A se presentan las curvas de calibración y los gráficos de paridad obtenidos para cada uno de los triglicéridos durante la calibración del método.

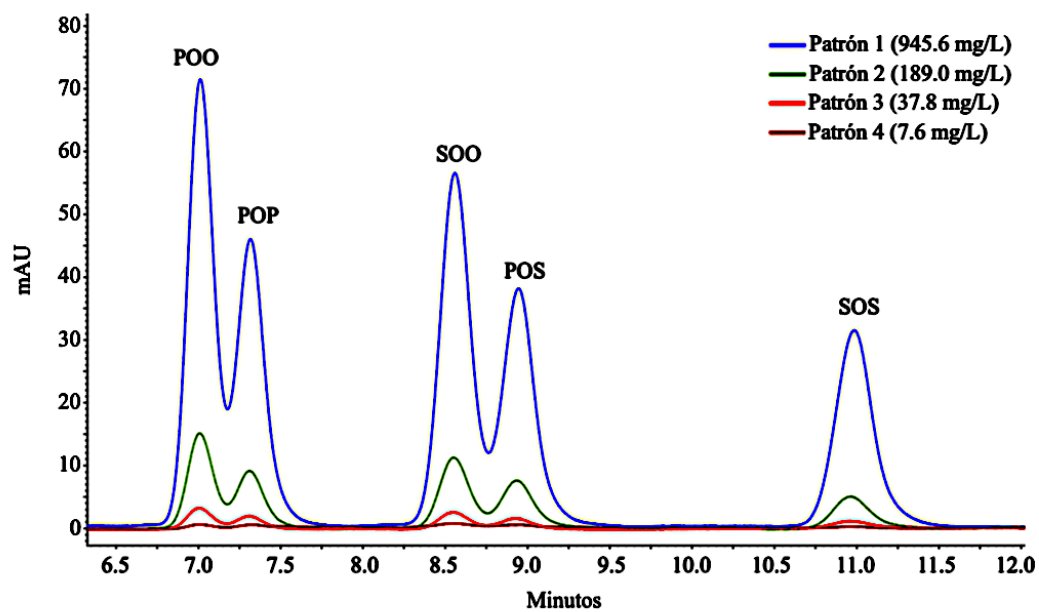
La Figura 3.4 presenta el perfil de triglicéridos de la manteca de cacao obtenida por la extracción por el método Soxhlet, por los métodos asistidos por microondas y por ultrasonido. En cada caso los triglicéridos se obtienen con los mismos tiempos de retención y la variación en la intensidad de los picos no es significativa. La Tabla 3.7 muestra la comparación de la distribución de los triglicéridos analizados. En ninguno de los casos se observa una diferencia significativa en la composición de los triglicéridos presentes en la manteca de cacao obtenida por los métodos evaluados.

3.3 Cálculos de error e incertidumbre

En este trabajo se distinguen tres tipos de datos (1) los que son resultado de una medición directa como la longitud, la masa o el volumen, en estos la incertidumbre es



(a) Cromatograma del Patrón 1 a diferentes longitudes de onda.



(b) Cromatograma de patrones sintéticos a 208 nm.

Figura 3.3: Cromatogramas de los patrones sintéticos.

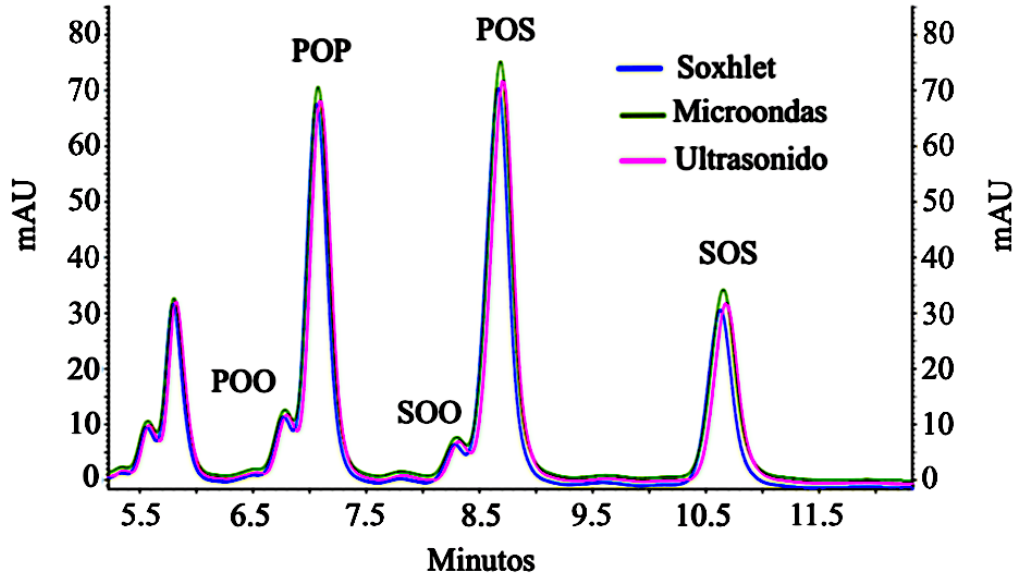


Figura 3.4: Perfil de triglicéridos de la manteca de cacao extraída.

la misma del instrumento de medición utilizado; (2) los que representan una serie de datos, en este caso el dato es la media de la serie y la incertidumbre es su desviación estándar y (3) los datos que se obtienen como resultado de una relación funcional, estas son magnitudes o cantidades derivadas, como por ejemplo el área de un cilindro, en las que su incertidumbre se obtiene a través del cálculo de propagación de error. En general los datos pueden presentarse como “ $x \pm u$ ” donde u es la incertidumbre asociada, que en los datos del primer tipo se obtuvo en el momento de efectuar la medición. En el Apéndice B se discute la determinación de la incertidumbre de los datos de tipo 2 y 3.

3.4 Diseño experimental

Como variables independientes se definieron factores que se consideran influyen en el proceso de extracción supercrítica: (1) el tiempo de extracción, (2) la densidad del dióxido de carbono y (3) el índice de compactación del polvo de caca. El índice de compactación (I_c) se define como el cociente entre masa de polvo de cacao cargado en la canasta, medida en gramos, y el volumen de la canasta expresado en centímetros cúbicos.

La Tabla 3.8 presenta el experimento factorial fraccionado 2^{3-1}_{III} que se utilizó en este trabajo. La notación indica que el diseño tiene tres factores, cada uno con dos

Tabla 3.8: Experimento factorial fraccionado 2^{3-1}_{III} .

Diseño experimental			Tratamientos
A	B	$C = -AB$	
-	-	-	(1)
+	-	+	ac
-	+	+	bc
+	+	-	ba
Variable: Nombre		Nivel (-)	Nivel (+)
A : Tiempo (min.)		150	240
B : Densidad CO_2 (kg/m^3)		820	900
C : Índice compactación (g/cm^3)		0.5	0.6

niveles, y contiene solo cuatro combiaciones de tratamientos (2^{3-1}) de las ocho posibles en un diseño 2^3 . Por esta razón el diseño se denomina también fracción un medio de 2^3 . El subíndice *III* muestra que es un *diseño de resolución III*, es decir en este diseño ninguno de los efectos principales se enmascara con un efecto principal, pero los efectos principales están enmascarados con las interacciones de dos factores y algunas interacciones de dos factores pueden estar en mascaradas entre si [34].

Las variables de respuesta medidas para cada corrida experimental fueron el rendimiento de extracción, y la composición de la manteca de cacao obtenida. Adicionalmente, en cada corrida experimental se registraron como función del tiempo la masa de manteca de cacao extraída y las variables operacionales temperatura y presión. Las corridas experimentales se efectuaron en la planta piloto descrita en el Capítulo 2.

3.5 Resultados y discusión

3.5.1 Variables operacionales

La Tabla 3.9 presenta la incertidumbre de las variables operacionales. En la ejecución del experimento se logró mantener la densidad del dióxido de carbono durante la extracción en los niveles establecidos con desviaciones por debajo del 3.5 %. El control de la densidad se efectuó a través del seguimiento de temperatura y presión. Las cuales presentaron una desviación estándar máxima de 6.8 °C y 2.14 MPa respectivamente. En el índice de compactación se logró mantener la incertidumbre por debajo del 3.3 %.

Tabla 3.9: Incertidumbre de las variables operacionales.

Tratamiento	Índice de compactación (g/cm^3)	Temperatura ($^{\circ}C$)	Presión (MPa)	Densidad del dióxido de carbono (kg/m^3)
(1)	0.50 ± 0.01	60.56 ± 1.70	29.79 ± 1.14	826.20 ± 11.77
(ac)	0.60 ± 0.02	61.52 ± 4.18	29.29 ± 1.89	817.81 ± 22.51
(bc)	0.60 ± 0.02	50.32 ± 5.87	34.52 ± 1.23	895.91 ± 19.80
(ba)	0.50 ± 0.01	47.16 ± 6.79	32.10 ± 2.14	893.40 ± 31.50

La Figura 3.5 presenta el comportamiento de la temperatura, la presión y la densidad del dióxido de carbono durante la extracción. La densidad del dióxido de carbono se determinó usando “*NIST REFPROP Versión 9.1*” [28] en donde se implementa la ecuación de Span and Wagner [51], la cual permite estimar la densidad con una incertidumbre inferior al 0.1 %.

La Figura 3.6 presenta las curvas de distribución de probabilidad de los datos de temperatura, presión y densidad del dióxido de carbono. En ella se evidencia que los datos de cada una de las tres variables siguen una distribución normal con media cero. Las curvas de probabilidad para los datos de todos los tratamientos se presentan en la Sección B.3.1.

3.5.2 Rendimiento de extracción

La Tabla 3.10 presenta la estimación de los efectos en el diseño experimental. En ella se muestran los resultados obtenidos para el rendimiento y su incertidumbre en cada

Tabla 3.10: Estimación de los efectos en el diseño experimental.

Tratamiento	Efecto factorial			Rendimiento (%)	Combinación lineal		
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>		ℓ'_A	ℓ'_B	ℓ'_C
(1)	-	-	-	39.69 ± 1.68	-39.69	-39.69	-39.69
(ac)	+	-	+	49.03 ± 1.97	49.03	-49.03	49.03
(bc)	-	+	+	41.07 ± 1.66	-41.07	41.07	41.07
(ba)	+	+	-	38.99 ± 1.66	38.99	38.99	-38.99
contraste					7.3	-8.7	11.4
efecto					3.6	-4.3	5.7

A: Tiempo. *B*: Densidad del dióxido de carbono. *C*: Índice de compactación.

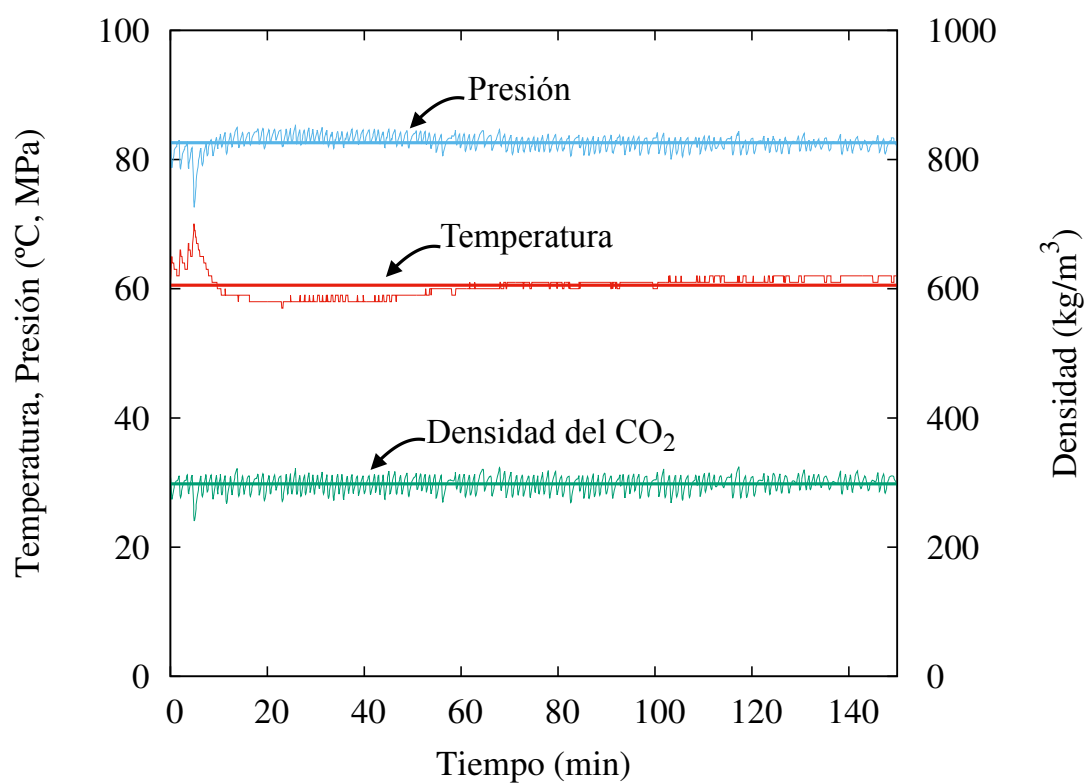


Figura 3.5: Comportamiento de temperatura, presión y densidad del dióxido de carbono durante la extracción.

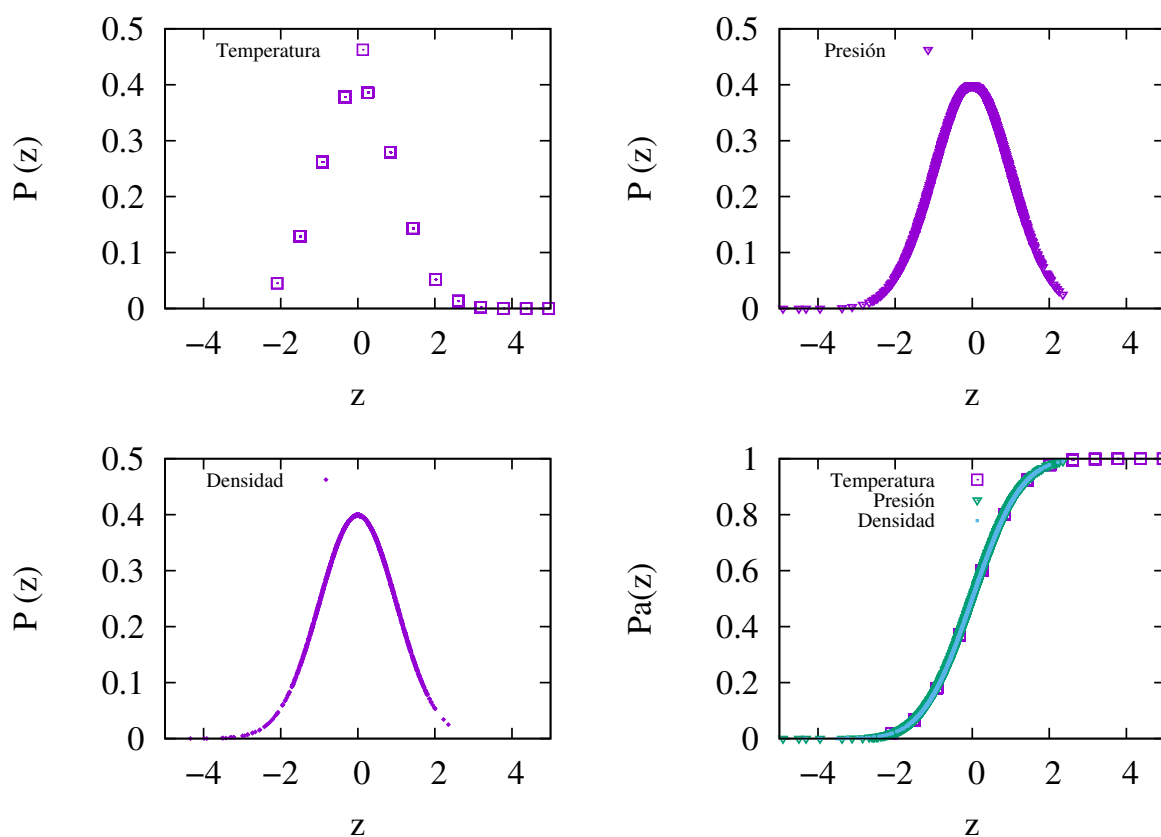


Figura 3.6: Curvas de distribución de probabilidad de los datos de temperatura, presión y densidad del dióxido de carbono.

Tabla 3.11: Análisis de varianza del experimento factorial fraccionado 2_{III}^{3-1} .

Fuente	suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F_0	Valor P
A (Tiempo)	13.18	1	13.18	4.31	0.1066 > 0.05
B (Densidad del CO_2)	18.75	1	18.75	6.13	0.0686 > 0.05
C (Índice de compactación)	32.60	1	32.60	10.65	0.0310 < 0.05
Error	12.24	4	3.06		
Total	76.77	7			

uno de los tratamientos. El rendimiento de extracción (Y), es el cociente entre la masa de manteca de cacao recolectada durante la extracción (m_t) y la masa de manteca de cacao extraíble (m_{mce}) por lo tanto es un dato tipo 2 y su incertidumbre se determina haciendo uso de la Ecuación B.13.

El objetivo del experimento fue determinar si hay o no una influencia significativa de las variables tiempo, densidad de dióxido del carbono e índice de compactación en el rendimiento de la extracción. La Tabla 3.10 presenta el valor para los contrastes y los efectos de los factores considerados en el diseño experimental. Los resultados indican que el índice de compactación es el factor con el efecto más significativo, seguido por la densidad del dióxido de carbono.

La Tabla 3.11 presenta el análisis de varianza del experimento factorial fraccionado 2_{III}^{3-1} . Para este análisis se dispone del error experimental del rendimiento (u_Y) determinado en cada uno de los tratamientos, así es que la suma de cuadrados del error (SS_E) se estimó como

$$SS_E = u_{Y,(1)}^2 + u_{Y,(ac)}^2 + u_{Y,(bc)}^2 + u_{Y,(ba)}^2 \quad (3.4)$$

También se consideró que por cada término de varianza se debe agregar un grado de libertad. Los resultados muestran que la probabilidad calculada solo es menor al valor crítico para el índice de compactación lo que indica que es una variable de incidencia significativa en los tratamientos efectuados. Además, la magnitud de las probabilidades calculadas indican que la densidad del dióxido de carbono puede tener más influencia sobre el rendimiento de la extracción supercrítica que el tiempo de extracción.

3.5.3 Perfil de triglicéridos

El propósito de establecer el perfil de trigliceridos es verificar si efectivamente se presenta una extracción selectiva que permita el fraccionamiento de la manteca de ca-

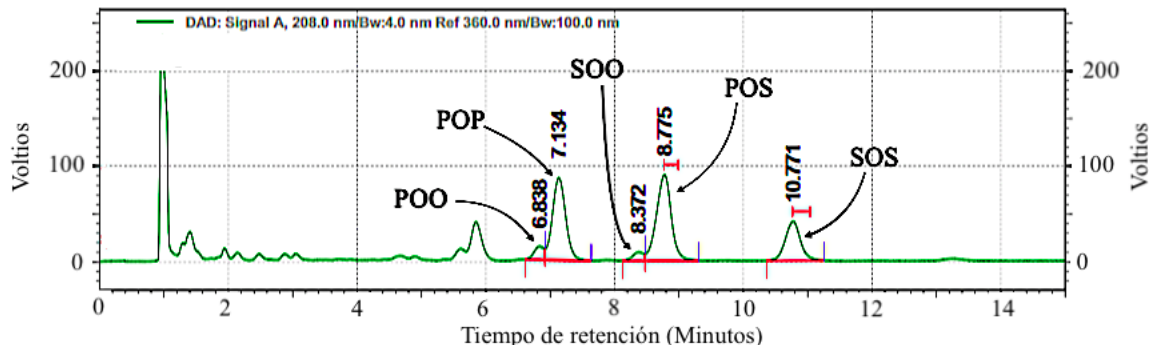


Figura 3.7: Cromatograma típico del análisis de HPLC para la manteca de cacao extraída

cajo con dióxido de carbono como lo expresan Saldaña et al. [48] en sus conclusiones. Sin embargo, los resultados de estos autores están basados en cromatografía de gases (GC), método en el cual se descomponen los triglicéridos presentes en la muestra para determinar los ácidos grasos y a partir de estos calcular la composición de triglicéridos. El problema con esto es que solo tres ácidos grasos aportan más del 95 % de la masa de la manteca de cacao así que resulta difícil sostener que se presenta un fraccionamiento de la manteca de cacao sin considerar la incertidumbre de las medidas; por una parte hay que saber si la diferencia en las composiciones está dentro de lo esperado por error experimental, y por otro hay que tener en cuenta la diferencia entre la composición de triglicéridos calculada a partir del perfil de ácidos grasos y la composición real de triglicéridos [38], esto último por que los mismos ácidos grasos se encuentran conformando la estructura de varios triglicéridos. Por ejemplo, el ácido palmítico aparece en la estructura de 10 de los triglicéridos presentes en la manteca de cacao, y lo mismo ocurre con el ácido esteárico y el ácido oléico [24].

El método para la determinación de triglicéridos por cromatografía líquida de alto desempeño (HPLC) que se implementó en este trabajo se usó para elaborar el perfil de triglicéridos a muestras de todas las mantecas de cacao extraídas. La Figura 3.7 muestra un cromatograma típico del análisis de HPLC de la manteca de cacao extraída con dióxido de carbono supercrítico. En ella se identifican los picos y el tiempo de retención característico de cada uno.

La Tabla 3.12 muestra el perfil de triglicéridos de la manteca de cacao obtenida en el desarrollo del experimento. En la tabla se encuentra la concentración relativa porcentual de los cinco triglicéridos con la incertidumbre asociada a cada determinación; está

Tabla 3.12: Perfil de triglicéridos en la manteca de cacao. Porcentaje (% m/m).

	Fuente	C_{POO}	C_{POP}	C_{SOO}	C_{POS}	C_{SOS}
(1)	V-104	2.45 ± 0.15	34.80 ± 2.07	1.42 ± 0.08	42.73 ± 2.48	18.60 ± 1.08
	V-105	2.60 ± 0.15	34.93 ± 2.08	1.52 ± 0.09	42.35 ± 2.46	18.60 ± 1.08
(ac)	V-104 (m_1)	2.74 ± 0.16	37.11 ± 2.21	1.39 ± 0.08	41.97 ± 2.44	16.78 ± 0.98
	V-105 (m_1)	2.65 ± 0.16	36.65 ± 2.18	1.30 ± 0.08	42.20 ± 2.46	17.19 ± 1.00
	V-104 (m_2)	2.57 ± 0.15	37.33 ± 2.23	1.42 ± 0.08	42.04 ± 2.45	16.63 ± 0.97
	V-105 (m_2)	2.76 ± 0.16	37.23 ± 2.22	1.32 ± 0.08	41.95 ± 2.44	16.74 ± 0.97
	V-104 (m_3)	2.56 ± 0.15	37.50 ± 2.24	1.33 ± 0.08	42.07 ± 2.45	16.55 ± 0.96
	V-105 (m_3)	2.90 ± 0.17	37.64 ± 2.24	1.38 ± 0.08	41.79 ± 2.43	16.29 ± 0.95
(bc)	V-104 (m_1)	2.10 ± 0.13	36.66 ± 2.19	1.03 ± 0.06	43.28 ± 2.52	16.93 ± 0.99
	V-105 (m_1)	2.28 ± 0.14	35.79 ± 2.13	1.40 ± 0.08	43.24 ± 2.52	17.28 ± 1.01
	V-104 (m_2)	2.37 ± 0.14	31.37 ± 1.86	1.63 ± 0.10	43.50 ± 2.52	21.12 ± 1.22
	V-105 (m_2)	2.40 ± 0.14	30.91 ± 1.83	1.62 ± 0.09	43.41 ± 2.51	21.66 ± 1.25
(ba)	V-104 (m_1)	2.22 ± 0.13	34.91 ± 2.08	1.40 ± 0.08	42.45 ± 2.46	19.02 ± 1.10
	V-105 (m_1)	2.28 ± 0.14	34.98 ± 2.08	1.44 ± 0.08	42.41 ± 2.46	18.89 ± 1.10
	V-104 (m_2)	2.24 ± 0.13	34.20 ± 2.04	1.33 ± 0.08	43.29 ± 2.52	18.94 ± 1.10
	V-105 (m_2)	2.25 ± 0.13	34.54 ± 2.06	1.36 ± 0.08	43.02 ± 2.50	18.82 ± 1.09
Piloto	V-104	3.14 ± 0.19	35.42 ± 2.10	2.06 ± 0.12	40.63 ± 2.35	18.75 ± 1.08
	V-105	2.49 ± 0.15	32.85 ± 1.95	1.61 ± 0.09	42.25 ± 2.45	20.80 ± 1.20
Manteca de cacao comercial		9.01 ± 0.54	47.95 ± 2.87	5.99 ± 0.35	32.03 ± 1.87	5.02 ± 0.29
Microondas		2.32 ± 0.14	30.57 ± 1.81	1.57 ± 0.09	43.44 ± 2.51	22.10 ± 1.28
Soxhlet		2.42 ± 0.14	31.25 ± 1.85	1.69 ± 0.10	43.47 ± 2.52	21.18 ± 1.23
Ultrasonido		2.49 ± 0.15	30.59 ± 1.81	1.65 ± 0.10	42.96 ± 2.48	22.32 ± 1.29
Media		2.49 ± 0.25	34.63 ± 2.45	1.47 ± 0.20	42.59 ± 0.74	18.82 ± 1.99

organizada por tratamientos y estos a su vez permiten diferenciar los datos obtenidos en el separador ciclónico V-104 de los obtenidos en el V-105; la muestra a la que corresponden los datos se indica como (m_i). También se presenta el análisis de la manteca de cacao obtenida en las pruebas piloto, una manteca de cacao comercial, la extraída del polvo de cacao por el método Soxhlet y los métodos asistidos por microondas y por ultrasonido respectivamente. Al final, se presenta el cálculo de la concentración media, en el cual se excluyen los datos correspondientes a la manteca de cacao comercial. Al contrastar los resultados obtenidos en cada tratamiento se encuentra que en todos los casos las diferencias están dentro del error estimado, así que no hay diferencia entre ellos. Algo similar ocurre cuando la comparación se efectúa con la manteca de cacao extraída por los otros métodos. En conclusión, no hay evidencia de fraccionamiento de la manteca de cacao durante la extracción supercrítica con CO_2 , ya que las diferencias en las concentraciones de los triglicéridos están dentro del error experimental.

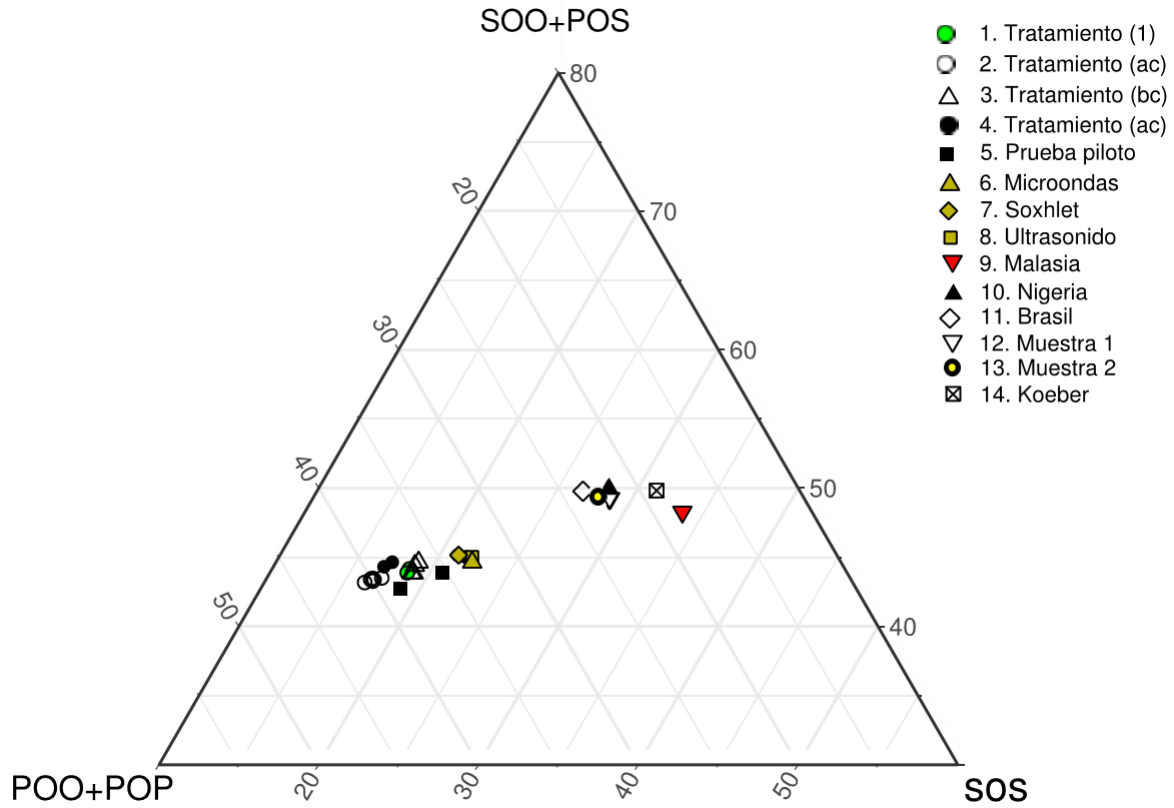


Figura 3.8: Distribución de triglicéridos en diferentes mantecas de cacao

Una diferencia que sale del error estimado se aprecia cuando la composición de la manteca extraída del polvo de cacao se compara con la manteca de cacao obtenida comercialmente. En este caso la concentración de todos los triglicéridos resulta marcadamente diferente haciendo que nos preguntemos si todas las mantecas de cacao tienen la misma composición.

La Figura 3.8 muestra la distribución de los cinco principales triglicéridos en diferentes mantecas de cacao. Para la construcción del diagrama se agruparon los triglicéridos de acuerdo con el número de partición y de esta forma evitar la distorsión en la distribución ya que estos compuestos eluyen juntos si la separación no ha sido eficiente. Todos los datos se llevaron a porcentaje en masa. En la gráfica las series 1 a 4 corresponden a los experimentos (1), (ac), (bc) y (ac), respectivamente. 5 representa los datos de la prueba piloto, 6, 7 y 8 son las mantecas de cacao obtenidas por los métodos de microondas, Soxhlet y ultrasonido, la siguiente es la serie con las mantecas de cacao reportadas por Shukla et al. [49] quienes analizaron mantecas de Malasia (9), Nigeria

(10) y Brasil (11) y dos muestras más (12 y 13) cuyo origen no reportan; finalmente, 14 es la composición típica reportada por Koeber et al. [24]. Estos datos permiten concluir que las mantecas de cacao no tienen todas la misma composición.

3.6 Epílogo

En este capítulo se evaluó la extracción Soxhlet, la extracción asistida por ultrasonido y la extracción asistida por microondas para determinar el contenido de manteca de cacao en el polvo de cacao. Se encontró que la extracción asistida por microondas reduce la duración del ensayo y permite la extracción de manteca de cacao en varias muestras de manera simultanea. Además se estableció que el contenido de manteca de cacao en el polvo de cacao es $12.43 \pm 0.70\%$ con un nivel de confianza del 95 %.

Se implementó un método de cromatografía líquida de alto desempeño en fase reversa con detección ultravioleta (RP-HPLC UV) para la determinación de triglicéridos, con el que se determinó el siguiente perfil de triglicéridos; POO $2.49 \pm 0.25\%$, POP $34.63 \pm 2.45\%$, SOO $1.47 \pm 0.20\%$, POS $42.59 \pm 0.74\%$, y SOS $18.82 \pm 1.99\%$. Adicionalmente se mostró (1) que es posible mantener la densidad del dióxido de carbono durante la extracción en los niveles establecidos con desviaciones por debajo del 3.5 %; (2) se estableció que el índice de compactación del polvo de cacao tiene una influencia significativa en el rendimiento de la extracción y aunque no se logró un resultado contundente en el análisis de varianza, este confirmó que la densidad del dióxido de carbono tiene una mayor incidencia en el rendimiento que el tiempo de extracción; (3) no se encontró evidencia de fraccionamiento de la manteca de cacao durante la extracción con dióxido de carbono supercrítico en las condiciones estudiadas. Sin embargo, si hay evidencia de que la manteca de cacao contenida en el polvo de cacao tiene una distribución diferente de triglicéridos que la manteca de cacao comercial, aunque no se puede descartar que esta diferencia sea simplemente el resultado de comparar dos mantecas de cacao distintas; (4) El mayor rendimiento de extracción en el experimento fue $49.03 \pm 1.94\%$, el cual se logró en 240 min, cuando el polvo de cacao se empacó en la canasta con un índice de compactación de $0.6 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$, y la densidad del dióxido de carbono se controló en un valor medio de $817.11 \pm 22.51 \text{ kg/m}^3$. Este rendimiento de extracción implica que el polvo de cacao final se obtiene con un contenido de manteca de cacao de $6.75 \pm 0.64\%$. Esto significa que se logró obtener un producto *light* 93 % libre de grasa.

Capítulo 4

Dinámica del Proceso de Extracción de Manteca de Cacao con CO_2

4.1 Introducción

Este capítulo presenta un análisis de los datos obtenidos en la planta piloto desde la perspectiva de la operación dinámica de la extracción supercrítica de manteca de cacao. Con el propósito de relacionar los resultados obtenidos de rendimiento de extracción de manteca de cacao, con variables operacionales y de diseño que permitan efectuar el escalamiento del proceso, se busca determinar el orden de magnitud de los números de Reynolds, Schmidt y Sherwood, que son los números adimensionales característicos del escalamiento de operaciones de transferencia de masa.

La Figura 4.1 presenta la evolución del rendimiento de extracción a las diferentes condiciones de operación consideradas. Este gráfico es lo que tradicionalmente se reporta como cinética de extracción en los estudios de extracción con fluidos supercríticos pero no suministra información relevante para el dimensionamiento de los equipos de extracción. Los rendimientos mostrados se determinaron a partir de mediciones directas de la masa de manteca de cacao purgada del depósito de cada separador a intervalos de 10 min y constituyen el núcleo central de datos para el desarrollo de este capítulo. Las tablas de datos experimentales se presentan en el Apéndice C.

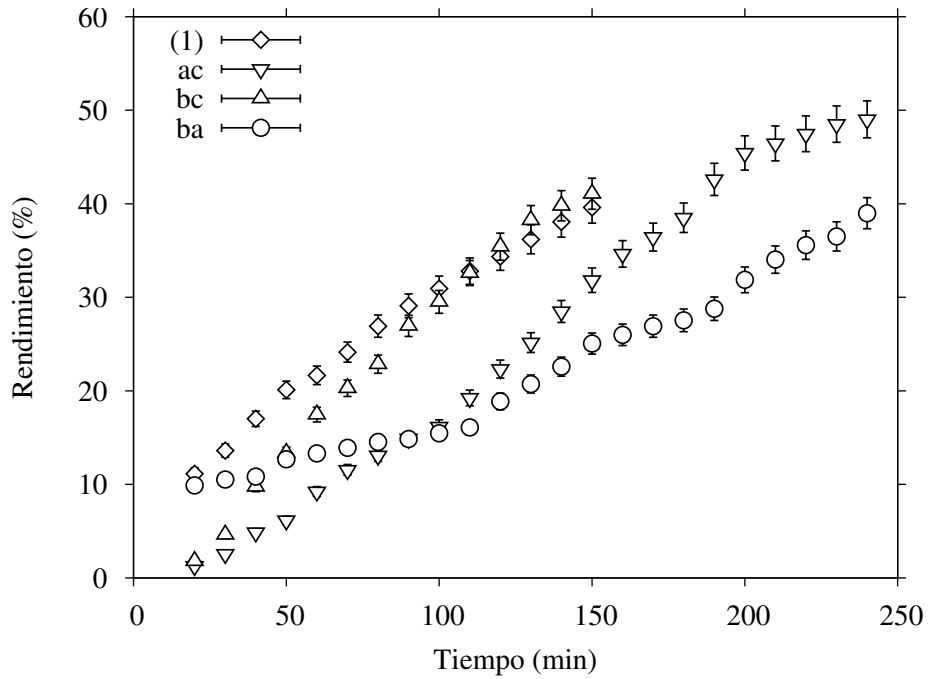


Figura 4.1: Evolución del rendimiento de extracción a las diferentes condiciones de operación consideradas. Tratamiento (1): $\rho = 820 \text{ kg/m}^3$ y $I_c = 0.5 \text{ g/cm}^3$. Tratamiento ac: $\rho = 820 \text{ kg/m}^3$ y $I_c = 0.6 \text{ g/cm}^3$. Tratamiento bc: $\rho = 900 \text{ kg/m}^3$ y $I_c = 0.6 \text{ g/cm}^3$. Tratamiento ba: $\rho = 900 \text{ kg/m}^3$ y $I_c = 0.5 \text{ g/cm}^3$.

4.2 El gasto másico

Durante la extracción el extractor cargado con polvo de cacao se comporta como un lecho empacado en el cual la caída de presión del fluido supercrítico (ΔP) se mide experimentalmente usando transductores de presión localizados a la entrada y salida del extractor. Dicha caída de presión puede describirse como una función de las propiedades del lecho y del fluido, como:

$$\Delta P = f(\varepsilon, D_p, \phi, L, \rho, \mu, U) \quad (4.1)$$

donde ε = fracción de espacio vacío o porosidad,
 D_p = diámetro de partícula,
 ϕ = esfericidad,
 L = longitud del lecho empacado,
 ρ = densidad del fluido,
 μ = viscosidad el fluido,
 U = velocidad superficial.

Hay una gran variedad de correlaciones teóricas y empíricas que ligán las propiedades en forma de ecuaciones de caída de presión asociadas con un régimen de flujo [3, 6, 12, 25, 29, 39], entre las que se encuentran, por ejemplo:

En un régimen de flujo laminar ($Re_p < 10$) [18, 12], la ecuación de Blake-Kozeny:

$$\frac{\Delta P}{L} = -\frac{G}{\rho D_p} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \left[\frac{150(1 - \varepsilon)\mu}{\phi^2 D_p} \right] \quad (4.2)$$

donde ε = fracción de espacio vacío o porosidad,
 D_p = diámetro de partícula,
 ϕ = esfericidad,
 L = longitud del lecho empacado,
 ρ = densidad del fluido,
 μ = viscosidad el fluido,
 G = gasto másico.

En un régimen de flujo turbulento ($Re_p > 1000$) [12, 18], la ecuación de Burke-Plummer:

$$\frac{\Delta P}{L} = -\frac{1.75G^2}{\rho D_p \phi} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \quad (4.3)$$

donde ε = fracción de espacio vacío o porosidad,
 D_p = diámetro de partícula,
 ϕ = esfericidad,
 L = longitud del lecho empacado,
 ρ = densidad del fluido,
 μ = viscosidad el fluido,
 G = gasto másico.

Una ecuación general válida para flujo laminar, turbulento y transitorio que se ha verificado experimentalmente, se obtiene como resultado de la suma directa de las ecuaciones de Blake-Kozeny y Burke-Plummer [12, 18]. Esta es la ecuación de Ergun:

$$\frac{\Delta P}{L} = -\frac{G}{\rho D_p} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \left[\frac{150(1 - \varepsilon)\mu}{\phi^2 D_p} + 1.75 \frac{G}{\phi} \right] \quad (4.4)$$

donde ε = fracción de espacio vacío o porosidad,
 D_p = diámetro de partícula,
 ϕ = esfericidad,
 L = longitud del lecho empacado,
 ρ = densidad del fluido,
 μ = viscosidad el fluido,
 G = gasto másico.

Ésta, de acuerdo con Hicks citado por Baker [3] está limitada a $Re_p < 500$ y Choi et al. [6] sugieren que la ecuación tiende a subestimar la caída de presión cuando $Re_p < 10$. El número de Reynolds para lechos empacados se define como [39, 18]:

$$Re_p = \frac{GD_p}{(1 - \varepsilon)\mu} \quad (4.5)$$

donde ε = fracción de espacio vacío o porosidad,
 D_p = diámetro de partícula,
 μ = viscosidad el fluido,
 G = gasto másico.

Para el polvo de cacao, la esfericidad ϕ se estima en 0.77 y la fracción de espacio vacío o porosidad como:

$$\varepsilon = 1 - \frac{1000I_c}{\rho_{ps}} \quad (4.6)$$

donde I_c = índice de compactación,
 ρ_{ps} = densidad de las partículas de sólido.

De acuerdo con Ibarz y Barbosa-Canovas [22], la densidad de las partículas de sólido que conforman el polvo de cacao varía entre 1450 y 1420 kg/m^3 para contenidos de grasa entre 10 % y 22 % respectivamente. La densidad y viscosidad del fluido se estimaron como el promedio entre los valores a la entrada y a la salida del extractor, descartando el efecto que sobre estas propiedades pueda tener la manteca de cacao que esté disuelta.

Tanto la ecuación de Ergun como la ecuación de Blake-Kozeny se utilizaron de forma independiente para calcular el gasto másico, el cual es el producto entre la densidad del fluido y su velocidad superficial ($G = \rho \times U$). Los resultados obtenidos con las dos ecuaciones no mostraron una diferencia significativa, lo que permitió concluir que la contribución del flujo turbulento en la ecuación de Ergun se puede descartar, por lo que el régimen de flujo durante la extracción se puede considerar como laminar. Esta consideración es consistente con el número de Reynolds calculado a partir del gasto másico, cuyos resultados indicaron que $Re_p \leq 10$.

La Figura 4.2 presenta la evolución del gasto másico durante la extracción en los tratamientos (1) y bc. La tendencia decreciente muestra que la capacidad de entrega de fluido por parte de la bomba disminuye en el transcurso de la operación y es resultado de la incapacidad del sistema para reponer el fluido en el reservorio y atenuar el efecto de vacío causado por el vaciado de éste.

Con el gasto másico, la densidad y el área interna de la sección transversal de la canasta (A) es posible determinar el flujo másico y el flujo volumétrico a la salida del extractor como $F_m = G \times A$ y $v = F_m/\rho$, respectivamente. El flujo másico junto con la tasa de extracción de manteca de cacao (T_e) permiten determinar la fracción másica de

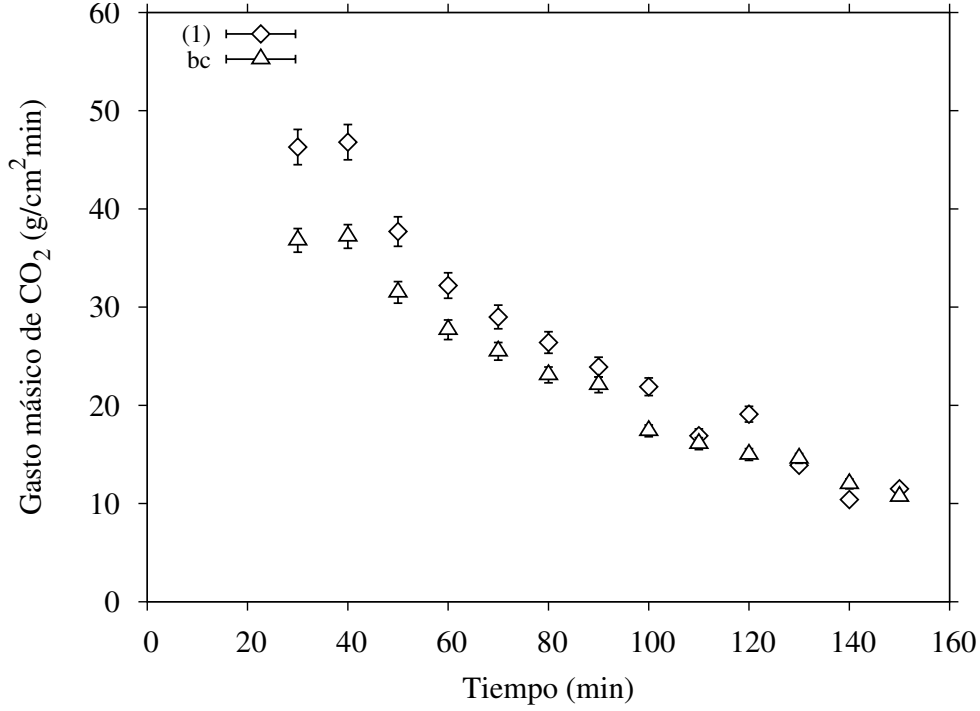


Figura 4.2: Gasto másico durante la extracción en los tratamientos (1) y bc. Tratamiento (1): $\rho = 820 \text{ kg/m}^3$ y $I_c = 0.5 \text{ g/cm}^3$. Tratamiento bc: $\rho = 900 \text{ kg/m}^3$ y $I_c = 0.6 \text{ g/cm}^3$.

manteca de cacao a la salida del extractor como $y_{mc} = T_e/F_m$. La Tabla 4.1 presenta el gasto y flujo másico medios a la salida del extractor. El gasto másico medio se obtuvo como $\bar{G} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n G_i$ donde G_i es el gasto másico calculado en cada ciclo de extracción del tratamiento indicado; de manera análoga se han obtenido los valores de \bar{Re}_p , \bar{F}_m y \bar{v} . Los valores de $\bar{Re}_p < 10$ indican un régimen de flujo laminar en paso del fluido a través de la canasta.

Tabla 4.1: Gasto y flujo másico medios estimados a la salida del extractor.

Tratamiento	ε	\bar{G} $g/(cm^2 \text{ min})$	\bar{Re}_p	\bar{F}_m g/min	\bar{v} cm^3/min
(1)	0.66 ± 0.01	25.84 ± 0.31	2.95 ± 0.04	2030 ± 27	2346 ± 32
ac	0.59 ± 0.01	93.15 ± 0.75	8.29 ± 0.07	7316 ± 67	8245 ± 76
bc	0.59 ± 0.01	22.29 ± 0.23	1.76 ± 0.02	1750 ± 21	1871 ± 22
ba	0.66 ± 0.01	19.90 ± 0.32	2.00 ± 0.04	1563 ± 27	1694 ± 29

(1): $\rho = 820 \text{ kg/m}^3$ y $I_c = 0.5 \text{ g/cm}^3$; ac: $\rho = 820 \text{ kg/m}^3$ y $I_c = 0.6 \text{ g/cm}^3$;
bc: $\rho = 900 \text{ kg/m}^3$ y $I_c = 0.6 \text{ g/cm}^3$; ba: $\rho = 900 \text{ kg/m}^3$ y $I_c = 0.5 \text{ g/cm}^3$.

4.3 Coeficiente global de transferencia de masa

Los resultados de Venter et al. [56] indican que la solubilidad del dióxido de carbono en la manteca de cacao alcanza un máximo de 36 % (m/m) a 20 MPa y 40 °C, permaneciendo constante a presión y temperatura superiores. Su trabajo mostró que la manteca de cacao se satura en dióxido de carbono, así que durante la extracción la manteca de cacao permanece como una masa saturada de manteca de cacao, 64 % (m/m) y es esta masa la que se disuelve en el dióxido de carbono supercrítico, por lo tanto $y_{mc}^* = 0.64$. Un coeficiente global de transferencia de masa, K_y expresado en $g/(cm^2 \min \text{ frac. masa})$ para el proceso, puede estimarse a partir de la ecuación:

$$K_y = \frac{J_{mc}}{y_{mc}^* - y_{mc}} \quad (4.7)$$

donde J_{mc} = flujo de manteca de cacao por unidad de área,
 y_{mc} = fracción másica de manteca de cacao en el efluente del extractor,
 y_{mc}^* = fracción másica de manteca de cacao saturada en CO_2 .

El flujo de manteca de cacao por unidad de área puede estimarse como el cociente entre la tasa de extracción de manteca de cacao y el área de la sección transversal de la canasta:

$$J_{mc} = \frac{T_e}{A} \quad (4.8)$$

donde J_{mc} = flujo de manteca de cacao por unidad de área,
 T_e = tasa de extracción de manteca de cacao,
 A = Área de la sección transversal de la canasta.

La Tabla 4.2 presenta los resultados medios obtenidos para el coeficiente global de transferencia de masa (K_y), se observa que valores mas elevado se presentan en tratamientos con el mayor índice de compactación.

Un coeficiente de transferencia global de masa K_c en cm/min puede obtenerse como:

$$K_c = \frac{J_{mc}}{c_{mc}^* - c_{mc}} \quad (4.9)$$

Tabla 4.2: Coeficiente global de transferencia de masa.

Tratamiento	\bar{T}_e $\frac{g}{min}$	$\bar{J}_{mc} \times 10^5$ $\frac{g}{cm^2 min}$	$\bar{y}_{mc} \times 10^5$	$\bar{c}_{mc} \times 10^5$ $\frac{g}{cm^3}$	$\bar{K}_y \times 10^3$ $\frac{g}{cm^2 min f.m.}$
(1)	0.71 ± 0.06	901 ± 75	39.9 ± 4.0	35.4 ± 3.6	14.1 ± 1.7
ac	0.85 ± 0.05	1076 ± 60	12.2 ± 0.8	10.8 ± 0.7	16.8 ± 1.3
bc	1.18 ± 0.07	1499 ± 84	70.7 ± 4.5	66.3 ± 4.3	23.4 ± 1.9
ba	0.44 ± 0.05	544 ± 56	38.0 ± 5.2	53.2 ± 4.8	8.7 ± 1.3

(1): $\rho = 820 \text{ kg/m}^3$ y $I_c = 0.5 \text{ g/cm}^3$; ac: $\rho = 820 \text{ kg/m}^3$ y $I_c = 0.6 \text{ g/cm}^3$;
 bc: $\rho = 900 \text{ kg/m}^3$ y $I_c = 0.6 \text{ g/cm}^3$; ba: $\rho = 900 \text{ kg/m}^3$ y $I_c = 0.5 \text{ g/cm}^3$.
 f.m.: fracción en masa

donde J_{mc} = flujo de manteca de cacao por unidad de área,
 c_{mc} = concentración de manteca de cacao ($c_{mc} = y_{mc} \times \rho$),
 c_{mc}^* = concentración de manteca de cacao saturada en CO_2
 ($c_{mc}^* = y_{mc}^* \times \rho^*$).
 ρ^* = densidad de la manteca de cacao saturada en CO_2

La densidad de la manteca de cacao saturada en dióxido de carbono de acuerdo con Venter et al. [56], se incrementa linealmente con el aumento de la presión del CO_2 y decrece con un incremento en temperatura. Sin embargo, el aumento con la presión es relativamente pequeño, un valor medio $\rho^* = 970 \text{ kg/m}^3$ con una desviación de $\pm 2\%$ representa las variación de esta densidad en el intervalo de 30 a 45 MPa.

Además de recoger las limitaciones de difusión de la manteca de cacao en el dióxido de carbono y las de transporte de éste al interior de los granos de polvo de cacao y en el recorrido mismo del lecho, los coeficientes K_c y K_y estimados recogen también las limitaciones ocasionadas por las variaciones en el flujo de dióxido de carbono y el efecto de los ciclos de descompresión efectuados durante la extracción de la manteca de cacao. Por lo tanto a partir de ellos no es posible calcular la difusividad de la manteca de cacao en dióxido de carbono. Sin embargo si pueden utilizarse para hacer un estimado de la difusividad por medio de un pseudocoefficiente de difusión D_{mc} que permita realizar un análisis dimensional del proceso.

La literatura reporta que experimentalmente se ha verificado que para flujo laminar y turbulento $K_c \propto D_{AB}^{2/3}$ [18, 32, 53] y también que cuando el fluido pasa a través de un empaque $K_c \propto D_{AB}^{0.5}$. Según Geankoplis [18], ésta ultima forma de proporcionalidad

está presente en la teoría de penetración de Higbie, en la que la constante de proporcionalidad depende del tiempo de penetración, y en la teoría de renovación de la superficie de Danckwerts, en la que la constante de proporcionalidad es el factor medio de renovación de la superficie expresado en s^{-1} [18, 53]. Por lo que resulta factible plantear el coeficiente global de transferencia de masa como:

$$K_c = \sqrt{\frac{D_{mc}}{\theta}} \quad (4.10)$$

donde θ = tiempo de retención del extractor $\theta = V/v$,
 D_{mc} = pseudocoeeficiente de difusión.

El tiempo de retención del extractor se calcula como el cociente entre el volumen de la canasta y el caudal de dióxido de carbono y representa el tiempo de contacto entre el dióxido de carbono y el polvo de cacao.

4.4 Análisis dimensional

El análisis dimensional permite determinar los grupos adimensionales independientes que permiten relacionar las propiedades asociadas a un fenómeno o proceso. El teorema π de Vaschy-Buckingham establece que la relación funcional entre q cantidades físicas o variables cuyas unidades se dan en términos de u unidades o dimensiones fundamentales puede escribirse como $\pi = q - u$ grupos adimensionales [18]. Así por ejemplo, la extracción con dióxido de carbono puede describirse como:

$$g(K_c, D_{mc}, D_p, \rho, \mu, U) = 0 \quad (4.11)$$

donde K_c = coeficiente global de transferencia de masa,
 D_{mc} = pseudocoeeficiente de difusión,
 D_p = diámetro de partícula,
 ρ = densidad del fluido,
 μ = viscosidad el fluido,
 U = velocidad superficial.

El número de variables es $q = 6$ y las dimensiones fundamentales son masa, longitud

y tiempo, es decir $u = 3$, por lo tanto el número de grupos adimensionales que describen la función g es $\pi = 3$. Se ha demostrado que para el conjunto de variables seleccionadas las tres agrupaciones adimensionales corresponden a los números de Sherwood (Sh), Reynolds (Re) y Schmidt (Sc), los cuales se definen como:

$$Sh = \frac{K_c D_p}{D_{mc}} \quad (4.12)$$

donde K_c = coeficiente global de transferencia de masa,
 D_{mc} = pseudocoeeficiente de difusión,
 D_p = diámetro de partícula.

$$Re_p = \frac{\rho U D_p}{(1 - \varepsilon)\mu} \quad (4.13)$$

donde ρ = densidad del fluido,
 U = velocidad superficial,
 D_p = diámetro de partícula,
 μ = viscosidad el fluido,
 ε = fracción de espacio vacío o porosidad.

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{mc}} \quad (4.14)$$

donde D_{mc} = pseudocoeeficiente de difusión,
 ρ = densidad del fluido,
 μ = viscosidad el fluido.

De acuerdo con Geankoplis [18]

$$Sh = f(Re_p, Sc) \quad (4.15)$$

Esta relación funcional generalmente se expresa como una función de ley de potencia de la forma:

$$Sh = A Re_p^\alpha Sc^\beta \quad (4.16)$$

donde A , α y β son parámetros ajustables.

Tabla 4.3: Pseudocoefficiente de difusión y números adimensionales.

Tratamiento	$\bar{K}_c \times 10^5$ cm/min	$\bar{D}_{mc} \times 10^3$ cm^2/min	\bar{Re}_p	$\bar{Sc} \times 10^3$	$\bar{Sh} \times 10^6$
(1)	1450 ± 124	327 ± 6	2.95 ± 0.04	200 ± 1	112 ± 10
ac	1734 ± 99	87 ± 0.2	8.29 ± 0.07	715 ± 3	414 ± 26
bc	2416 ± 140	474 ± 7	1.76 ± 0.02	145 ± 1	115 ± 7
ba	899 ± 93	396 ± 15	2.00 ± 0.04	223 ± 1	64 ± 8

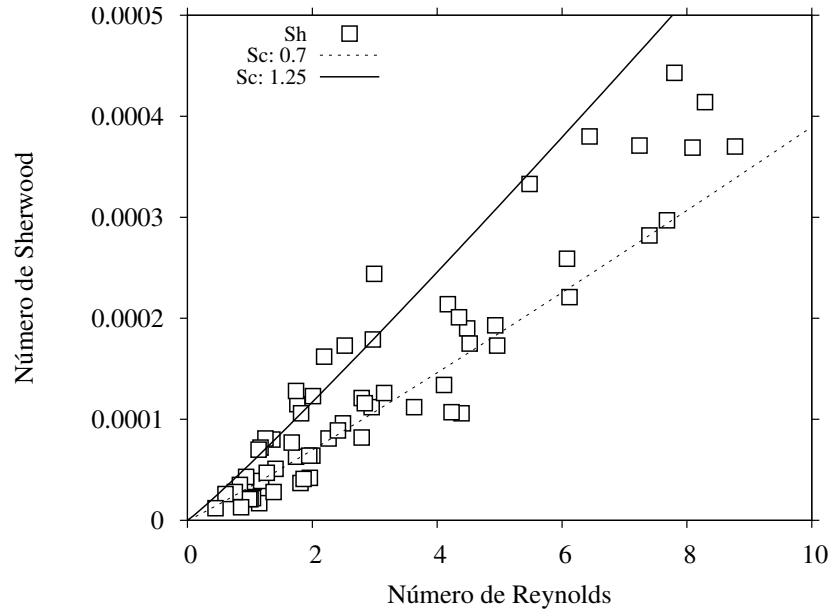
(1): $\rho = 820 \text{ kg/m}^3$ y $I_c = 0.5 \text{ g/cm}^3$; ac: $\rho = 820 \text{ kg/m}^3$ y $I_c = 0.6 \text{ g/cm}^3$;
bc: $\rho = 900 \text{ kg/m}^3$ y $I_c = 0.6 \text{ g/cm}^3$; ba: $\rho = 900 \text{ kg/m}^3$ y $I_c = 0.5 \text{ g/cm}^3$.

La Tabla 4.3 presenta el pseudocoefficiente de difusión y los números adimensionales. Los resultados obtenidos en los diferentes tratamientos permitieron establecer el orden de magnitud de los números adimensionales, entre 1 y 10 para el Re_p , 0.1 para Sc y entre 10^{-5} y 10^{-4} para Sh . Además, también permitieron la determinación de los parámetros ajustables, dando como resultados $A = 5.38 \times 10^{-5}$, $\alpha = 1.07$ y $\beta = 0.16$ estos valores arrojan un porcentaje de error absoluto relativo promedio de 28 %.

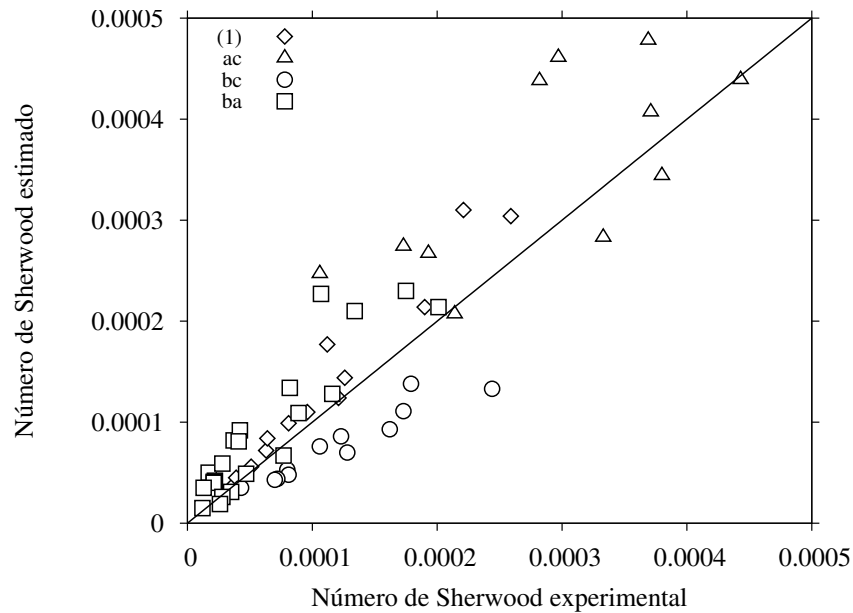
La Figura 4.3 presenta la correlación de ley de potencia para el número de Sherwood. En ella puede apreciarse la zona de correlación de los datos experimentales con número de Schmidt entre 0.7 y 1.25 gráfico (a) y la gráfica de paridad (b) en la que se ve cómo la correlación es más acertada para números de Sherwood menores a 2×10^{-4} .

4.5 Torta resultante de la extracción

La Figura 4.4 presenta fotografías de la recuperación de la torta resultante. La foto A muestra la parte superior de la canasta con la torta aun cubierta por un disco de papel filtro y a su lado la tapa con el disco filtrante de bronce cubierto con papel filtro; en la foto B se aprecia la torta. La foto C presenta la parte inferior de la canasta. En ella se aprecia cómo el polvo de cacao que inicialmente ocupaba todo el volumen de la canasta se ha compactado dejando un volumen libre equivalente a una contracción de 12 cm en la longitud de la torta. La foto D muestra el disco perforado que sirve de guía a los cilindros de muestreo; en la foto permanecen tres cilindros de muestreo y se ve cómo se ha desmoronado la torta como resultado de la extracción de las muestras. En la foto E se ve como sale la torta por la parte superior de la canasta cuando es empujada con un émbolo desde el lado opuesto. La foto E muestra la fractura de la torta.



(a) Datos experimentales de Sh , Re , Sc



(b) Gráfico de paridad con datos de Sh

Figura 4.3: Correlación de ley de potencia para el número de Sherwood Sh . Los puntos en el gráfico (a) representan los datos usados en la correlación y las líneas delimitan los estimados de la correlación $Sh = 5.38 \times 10^{-5} Re_p^{1.07} Sc^{0.16}$ cuando el número de Schmidt varía entre 0.7 y 1.25. El gráfico (b) muestra los estimados de la correlación para el número de Sherwood en cada una de las condiciones experimentales. Tratamiento (1): $\rho = 820 \text{ kg/m}^3$ y $I_c = 0.5 \text{ g/cm}^3$. Tratamiento ac: $\rho = 820 \text{ kg/m}^3$ y $I_c = 0.6 \text{ g/cm}^3$. Tratamiento bc: $\rho = 900 \text{ kg/m}^3$ y $I_c = 0.6 \text{ g/cm}^3$. Tratamiento ba: $\rho = 900 \text{ kg/m}^3$ y $I_c = 0.5 \text{ g/cm}^3$.

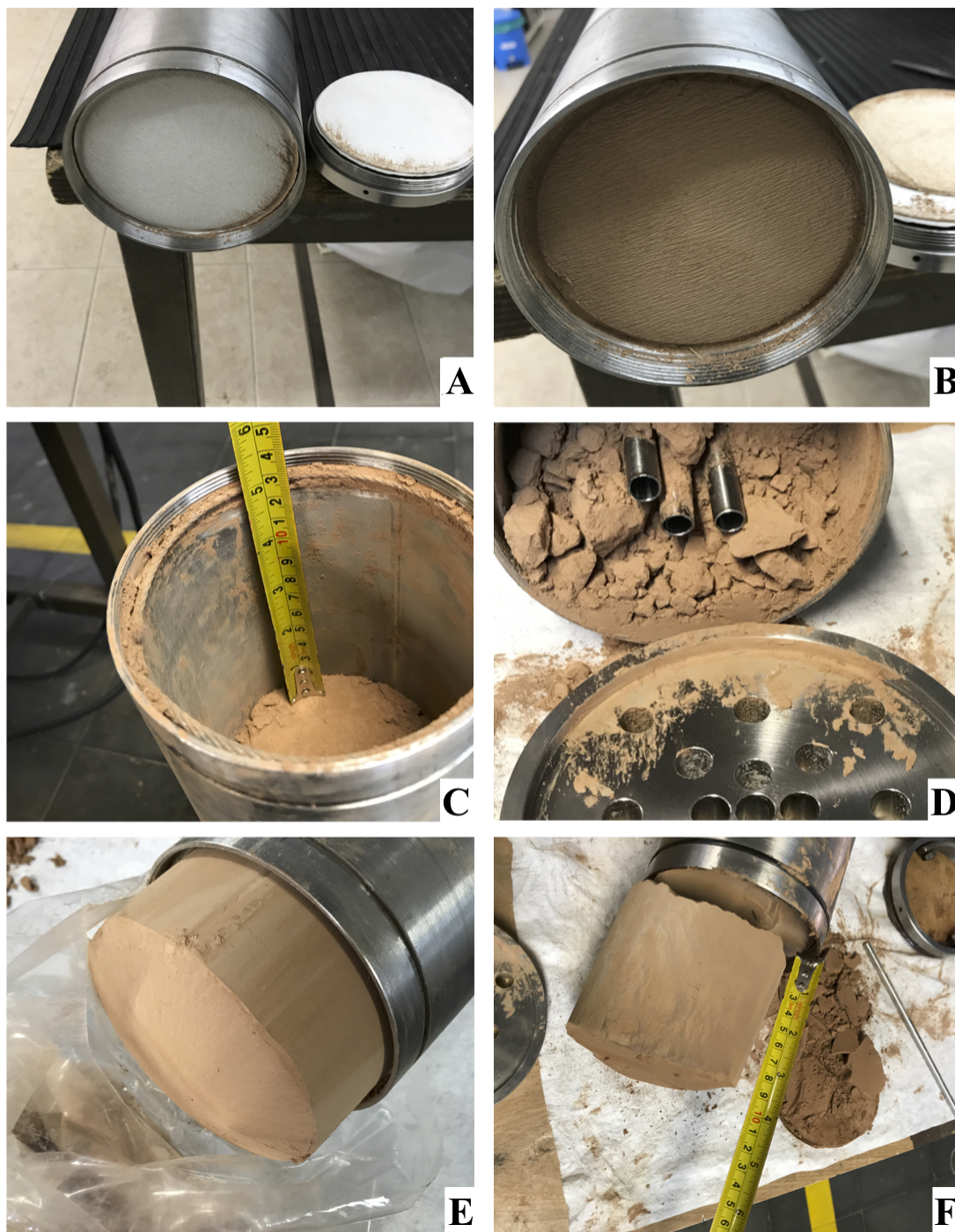


Figura 4.4: Fotografías de la recuperación de la torta resultante. Foto A: parte superior de la canasta con filtro. Foto B: parte superior de la canasta sin filtro. Foto C: parte inferior de la canasta. Foto D: toma de muestras de la torta. Foto E: extracción de la torta. Foto F: fractura de la torta.

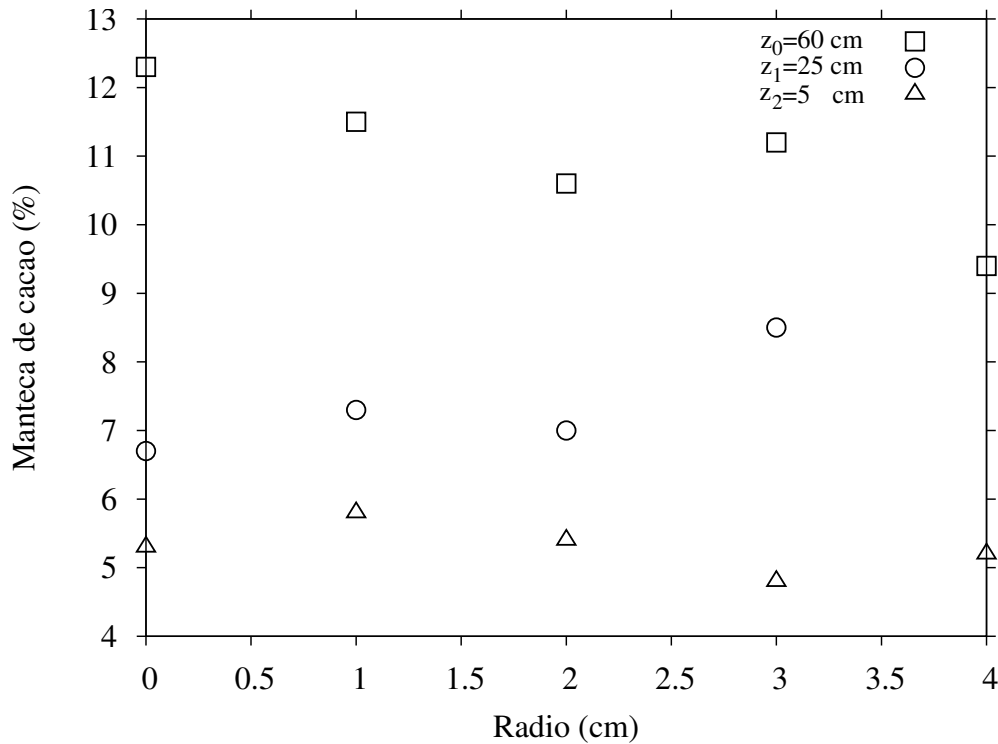


Figura 4.5: Distribución del contenido de manteca de cacao en la torta luego de la extracción con dióxido de carbono supercrítico.

El análisis del contenido de manteca de cacao en la torta luego de suspender a la mitad corrida de la extracción, permitió encontrar que ésta no es extraída de forma uniforme en todo el polvo de cacao sino que se redistribuye de manera axial. La Figura 4.5 presenta la distribución del contenido de manteca de cacao en la torta luego de la extracción con dióxido de carbono supercrítico. En el gráfico la serie de datos z_0 exhibe las concentraciones más altas de manteca de cacao y corresponde a la parte superior de la canasta (extremo de salida del flujo de extracto), z_2 por el contrario se encuentra más cerca a la entrada del dióxido de carbono al extractor (parte inferior de la canasta) y es donde se observan las concentraciones más bajas.

A las muestras de la torta se les determinó el contenido de manteca de cacao utilizando la técnica de extracción asistida por microondas presentada en la Sección 3.2.1.

La Figura 4.6 muestra una fotografía de una torta resultante de la extracción. En ella se aprecia un corte longitudinal de un segmento de la torta en el cual se han etiquetado cinco puntos de muestreo, donde z_1 es el más cercano a la parte superior de la canasta (a 10 cm de ella) y tiene una concentración de manteca de cacao del 13.28%,

valor que es superior al contenido original de la muestra. Las evaluaciones efectuadas a 10 y 15 cm por debajo de z_5 arrojaron concentraciones de manteca de cacao de 1.83 % y 1.42 %, respectivamente. Si consideramos el polvo de cacao como un lecho empacado, estos datos indican que la manteca de cacao ha sido arrastrada a través del lecho por el dióxido de carbono, lo cual genera un gradiente en la concentración de manteca de cacao en el lecho desde la parte inferior de la canasta. De otra parte, en la fotografía pueden apreciarse unas dendritas que se dirigen hacia la parte superior y muestran la existencia de caminos de flujo preferente por los que seguramente es arrastrada la manteca de cacao.



Figura 4.6: Fotografía de la torta resultante de extracción. Las etiquetas indican el contenido de manteca de cacao $z_1 = 12.75 \%$, $z_2 = 12.77 \%$, $z_3 = 10.50 \%$, $z_4 = 2.22 \%$ y $z_5 = 1.34 \%$.

4.6 Epílogo

En este capítulo se estableció que la extracción de manteca de cacao a partir de polvo de cacao se efectuó en un régimen de flujo laminar. Se estimaron el coeficiente global de transferencia de masa y el pseudocoeeficiente de difusión como parámetros referidos a características de diseño y operación tales como el área de sección transversal de la canasta A y el tiempo de retención θ . En el mismo sentido se estableció el orden de magnitud de número de Reynolds Re_p (entre 1 y 10), el número de Schmidt Sc (entre 0.1 y 1) y el número de Sherwood Sh (entre 10^{-5} y 10^{-4}), y la correlación $Sh = 5.38 \times 10^{-5} Re_p^{1.07} Sc^{0.16}$ los cuales constituyen una herramienta para las labores de diseño. Además un análisis de la torta de polvo de cacao resultante, permitió establecer que mientras la manteca de cacao es extraída se presenta un gradiente de concentración de la misma en el polvo de cacao. La distribución de la manteca de cacao resultante en la torta y la evidencia de zonas de flujo preferente, permiten inferir que hay un arrastre de manteca de cacao a través del polvo de cacao en la canasta.

Capítulo 5

Conclusiones y Recomendaciones

5.1 Conclusiones

Se construyó una planta piloto para la extracción de manteca de cacao a partir de polvo de cacao. La planta cuenta con dos extractores, cada uno con un volumen de 7 L y dos separadores ciclónicos. Está diseñada para operar a presiones y temperaturas de hasta 48.24 MPa y 100 °C, respectivamente, y posee un sistema de monitoreo y registro automático de temperatura y presión.

Durante el diseño de los recipientes a presión se desarrolló y evaluó una metodología que facilita el dimensionamiento de recipientes monobloque cilíndricos sometidos a presión interna. Esta metodología permite obtener de forma rápida los espesores de pared mínimos para los elementos que soportan las cargas en las direcciones axial y radial, de forma que se evitan los problemas de deformación permanente y los de falla por fatiga cumpliendo con todos los requerimientos operacionales.

La operación de la planta piloto durante la extracción de la manteca de cacao del polvo de cacao con dióxido de carbono supercrítico permitió determinar que el bombeo regular del dióxido de carbono líquido se consigue al mantener el suministro de la bomba a una temperatura inferior a 2 °C y una presión superior a 6.0 MPa, preferiblemente 8.3 MPa. También se estableció que para una extracción regular de manteca de cacao, la salida del dióxido de carbono enriquecido en manteca de cacao (extracto) desde el extractor a los separadores debe efectuarse a intervalos de 2 min, lo cual resulta en un mayor tiempo de permanencia del dióxido de carbono en el extractor, lo cual permite que este se sature o al menos que incremente la concentración de manteca de cacao disuelta. Esto se debe a que se incrementa el tiempo de contacto entre la superficie del

polvo de cacao y el dióxido de carbono, lo que redundaría en un mayor flujo difusivo de manteca de cacao hacia el dióxido de carbono y una mayor penetración del dióxido de carbono hacia el polvo de cacao.

En el estudio de extracción supercrítica de manteca de cacao con dióxido de carbono desarrollado en esta disertación se estableció que el índice de compactación, utilizado como indicador del empaquetamiento del polvo de cacao, tiene una influencia más significativa para el rendimiento de la extracción que la densidad y que el tiempo de extracción. La incidencia del índice de compactación en el rendimiento de la extracción se explica por el incremento de la tortuosidad; es decir, para mayores índices de compactación el camino que recorre el dióxido de carbono a través del polvo de cacao es más largo e intrincado y es mayor el tiempo de interacción entre el dióxido de carbono y la superficie del polvo de cacao. Los resultados indican que un mayor índice de compactación aumenta no solo el rendimiento de extracción sino que también incrementa la capacidad de procesamiento de la planta piloto, ya que un índice de compactación de 0.6 g/cm^3 significa un incremento de 20 % en masa de polvo de cacao respecto de un índice de compactación 0.5 g/cm^3 .

Por otro lado, aunque no se logró un resultado contundente en el análisis de varianza, éste confirmó que la densidad del dióxido de carbono tiene mayor incidencia en el rendimiento de extracción que el tiempo de extracción. La densidad de dióxido de carbono que presentó los mayores rendimientos fue $820 \text{ kg/m}^3 \pm 2.5 \%$.

La búsqueda de un método rápido para la determinación gravimétrica del contenido total de manteca de cacao en las muestras de laboratorio, permitió evaluar y comparar el normalizado método de extracción Soxhlet (cuya duración es de 10 h) con la extracción asistida por microondas y la extracción asistida por ultrasonido que tienen cada uno una duración de 2.5 h. Los resultados mostraron que el contenido de manteca de cacao determinado por cualquiera de los métodos es equivalente ($12.43 \pm 0.70 \%$), así como el perfil de triglicéridos determinados por HPLC. Sin embargo, la capacidad de manejar varias muestras de manera simultánea en la extracción asistida por microondas hizo de esta la opción más versátil.

Se desarrolló un método de cromatografía líquida de alto desempeño en fase reversa con detección ultravioleta a 208 nm para la identificación y cuantificación de los cinco triglicéridos característicos de la manteca de cacao. La comparación de los perfiles de triglicéridos determinados con este método permitió establecer que no se presentan diferencias ya que las concentraciones se encuentran dentro del rango de incertidumbre

asociado a cada determinación. Por lo tanto, no se encontró evidencia de fraccionamiento de la manteca de cacao durante la extracción con dióxido de carbono supercrítico en las condiciones estudiadas.

Se estableció que la extracción de manteca de cacao a partir de polvo de cacao se efectuó con un régimen de flujo laminar y se estimaron parámetros útiles para tareas de diseño como el coeficiente global de transferencia de masa y el pseudocoeeficiente de difusión, los cuales están asociados a características del diseño y operación de la planta como el área de sección transversal de la canasta A y el tiempo de retención θ . En el mismo sentido se estableció el orden de magnitud de número de Reynolds Re_p (entre 1 y 10), el número de Schmidt Sc (entre 0.1 y 1) y el número de Sherwood Sh (entre 10^{-5} y 10^{-4}), y la correlación $Sh = 5.38 \times 10^{-5} Re_p^{1.07} Sc^{0.16}$ las cuales constituyen una herramienta para la elaboración de diseños futuros.

La evidencia encontrada por el autor en el análisis de la torta del polvo de cacao resultante, permitió establecer que mientras la manteca de cacao es extraída se presenta un gradiente de concentración de la misma en la dirección axial en el polvo de cacao. La distribución de la manteca de cacao en la torta y la evidencia de zonas de flujo preferente, permiten inferir que hay un arrastre de manteca de cacao a través del polvo de cacao en la canasta.

El rendimiento de la extracción de manteca de cacao con dióxido de carbono supercrítico fue de 50 % y el polvo de cacao final se obtuvo con un contenido de manteca de cacao de 6.5 %; es decir una reducción del 50 % del contenido graso, sin la utilización de solventes tóxicos.

5.2 Recomendaciones

Esta disertación logró establecer que el incremento en el índice de compactación mejora el rendimiento de extracción supercrítica. Por lo tanto, se recomienda efectuar un estudio de optimización que determine el valor máximo para el índice de compactación del polvo de cacao. Para la formulación de dicho estudio el autor prevé que el valor máximo para el índice de compactación estará cerca de 0.74 g/cm^3 ya que este valor es equiparable a la fracción de empaquetamiento volumétrico de un arreglo hexagonal compacto o de un arreglo cúbico centrado en cuerpo.

Al efectuar la comparación entre el perfiles de triglicéridos de las muestras de manteca de cacao extraídas del polvo de cacao y el perfil de triglicéridos de una muestra de

manteca de cacao comercial, se encontró que la diferencia entre los perfiles es mayor al error experimental. Algo similar ocurre cuando la comparación se hace con los perfiles reportados en la literatura para mantecas de cacao de países como Malasia, Nigeria y Brasil. Esta diferencia permite sugerir un estudio para determinar si existe alguna diferencia significativa entre la manteca de cacao que se extrae de los nibs de cacao frente a la que permanece en el polvo de cacao. También es recomendable adelantar un estudio que determine el perfil de triglicéridos típico de la manteca de cacao proveniente del cacao colombiano y que establezca su diferencia con la manteca de cacao de los cacaos provenientes de otros países.

Para mejorar el desempeño de la planta piloto se recomienda realizar las siguientes modificaciones:

- Aumentar la capacidad de refrigeración del *chiller*. Esto permitirá manejar temperaturas más bajas en el reservorio y en los intercambiadores de calor dando como resultado una presión de vapor más baja y una mayor densidad del dióxido de carbono, con lo que se logra mantener un bombeo uniforme y se reducen o eliminan las fluctuaciones en el gasto másico. Para aumentar la capacidad de refrigeración se recomienda ajustar la temperatura de la mezcla de etilenglicol-agua 50 % (v/v) a -15 °C y aumentar la cantidad del tanque de refrigerante a 90 L.
- Modificaciones en la línea de alta presión. La Figura 5.1 presenta un diagrama de flujo con modificaciones a la planta de extracción supercrítica. En el diagrama hay dos líneas de flujo y una unidad de compresión adicional (P-102) que se proponen con el fin de mejorar la recuperación del dióxido de carbono una vez finalizada la extracción. La Línea 1 permitirá utilizar la bomba P-101 para direccionar el contenido del reservorio (V-101) hacia el cilindro de suministro. La Línea 2 permitirá enviar el dióxido de carbono al cilindro de suministro, sin embargo para que esta tarea se realice de forma eficiente será necesario utilizar la unidad de compresión etiquetada como P-102.
- Debido a la gran inercia térmica del extractor, es recomendable que se implementen sensores de temperatura en la pared interna del extractor y/o en la pared externa de la canasta para mejorar el control sobre la velocidad de calentamiento ya que las lecturas de temperatura sobre las líneas de entrada y salida del extractor retrasan significativamente la orden de apagado o encendido de la resistencia de calentamiento.

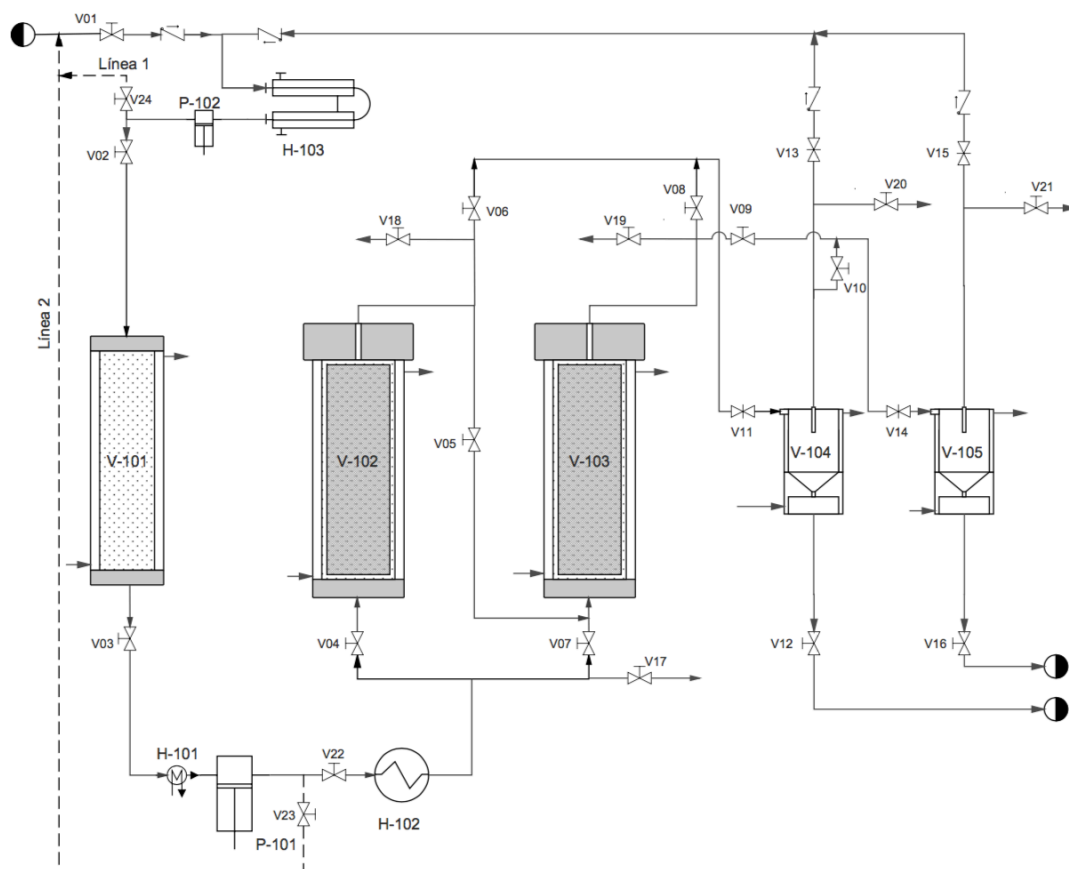


Figura 5.1: Diagrama de flujo modificado de la planta piloto para extracción supercrítica. Incluye las líneas de flujo 1 y 2 y la unidad de compresión P-102 para la recuperación del dióxido de carbono al finalizar la extracción.

Apéndice A

Curvas de calibración para el método de determinación de triglicéridos

Los cinco triglicéridos característicos de la manteca de cacao son:

- POO : 1,2-oleina-3-palmitina.
- POP : 1,3-palmitina-2-oleina.
- SOO : 1,2-oleina-3-estearina.
- POS : 1-palmitina-2-oleina-3-estearina.
- SOS : 1,3-estearina-2-oleina.

Figura A.1 : Curva de calibración y gráfico de paridad para POO a 208 nm.

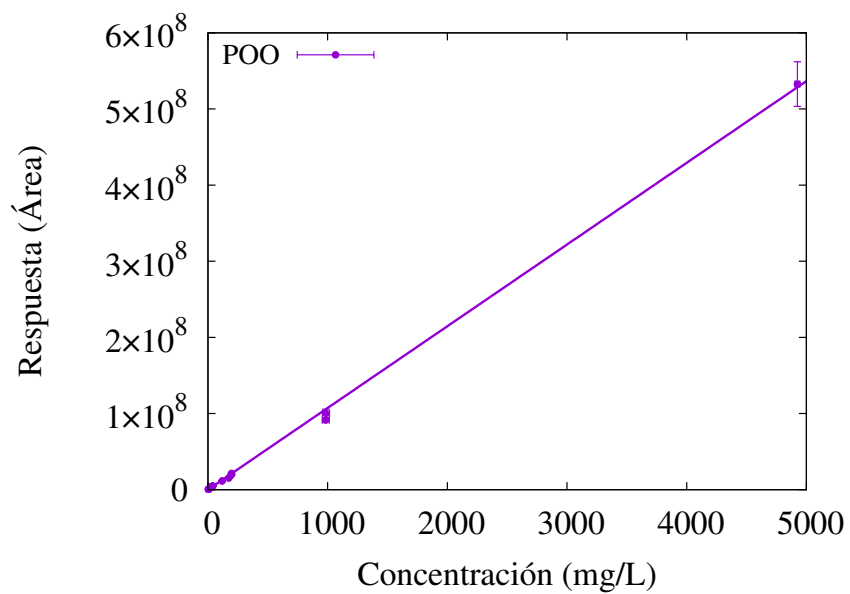
Figura A.2 : Curva de calibración y gráfico de paridad para POP a 208 nm.

Figura A.3 : Curva de calibración y gráfico de paridad para SOO a 208 nm.

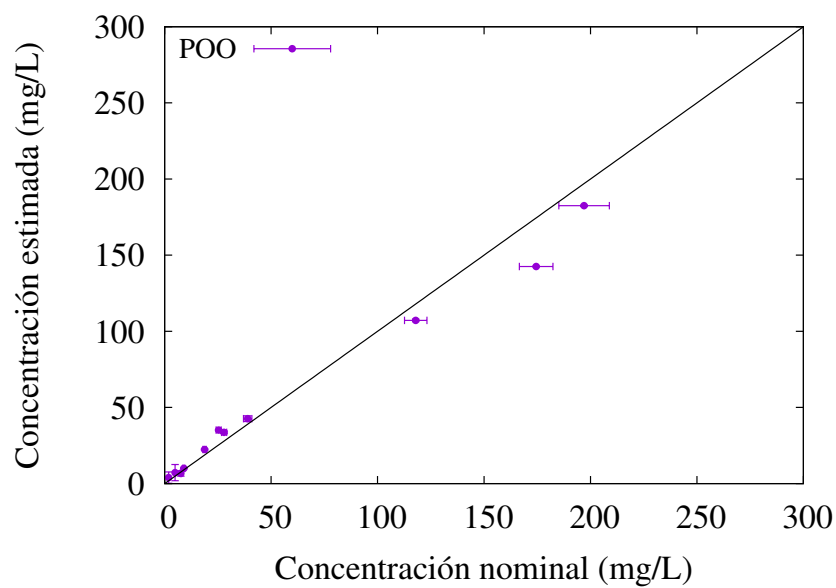
Figura A.4 : Curva de calibración y gráfico de paridad para POS a 208 nm.

Figura A.5 : Curva de calibración y gráfico de paridad para SOS a 208 nm.

Figura A.6 : Gráficos de % área vs. composición (% m/m).

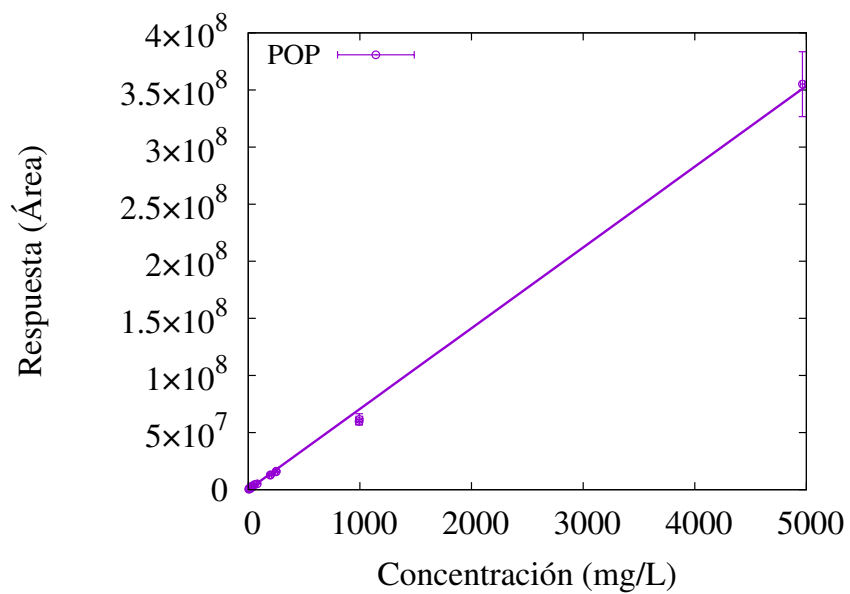


(a) POO: calibración

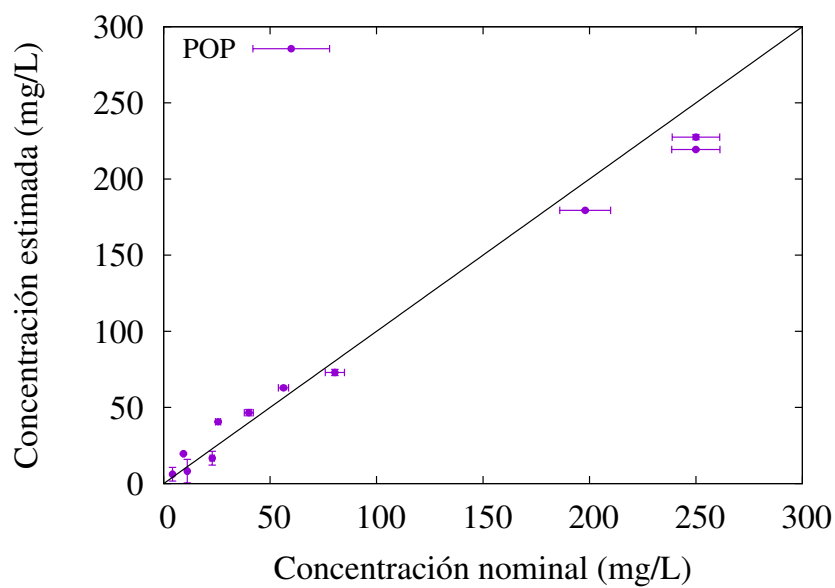


(b) POO: paridad

Figura A.1: Curva de calibración y gráfico de paridad para POO a 208 nm.

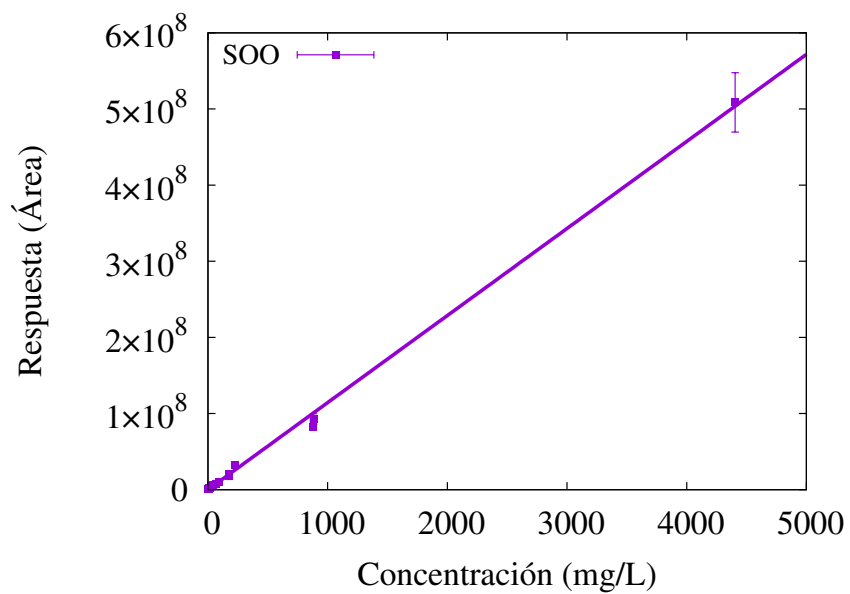


(a) POP: calibración

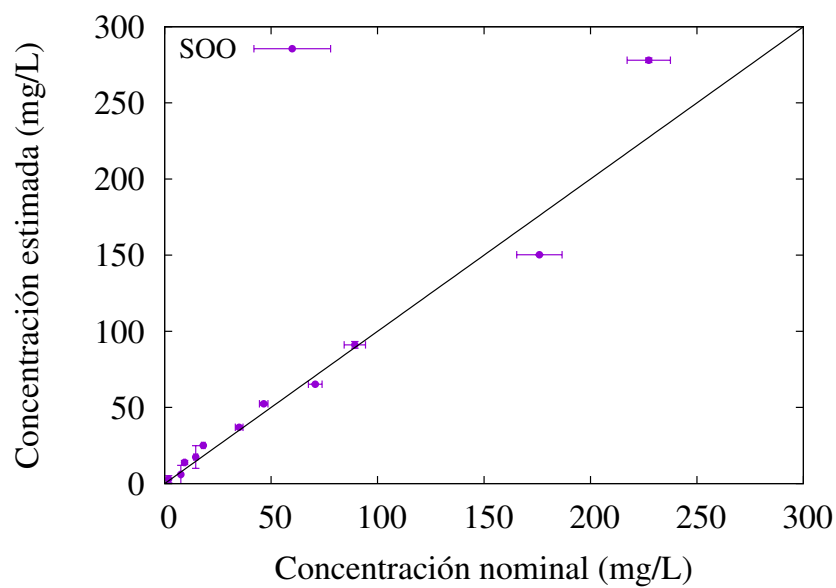


(b) POP: paridad

Figura A.2: Curva de calibración y gráfico de paridad para POP a 208 nm.

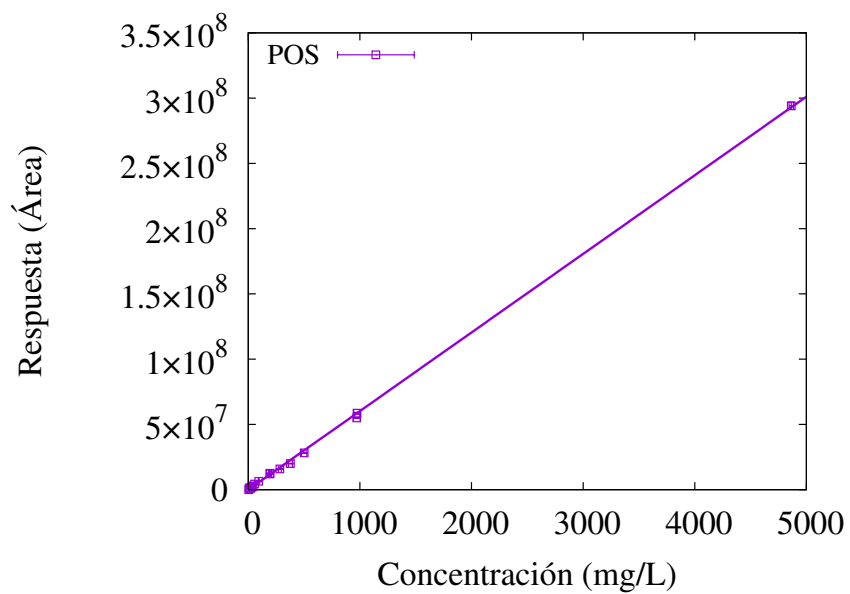


(a) SOO: calibración

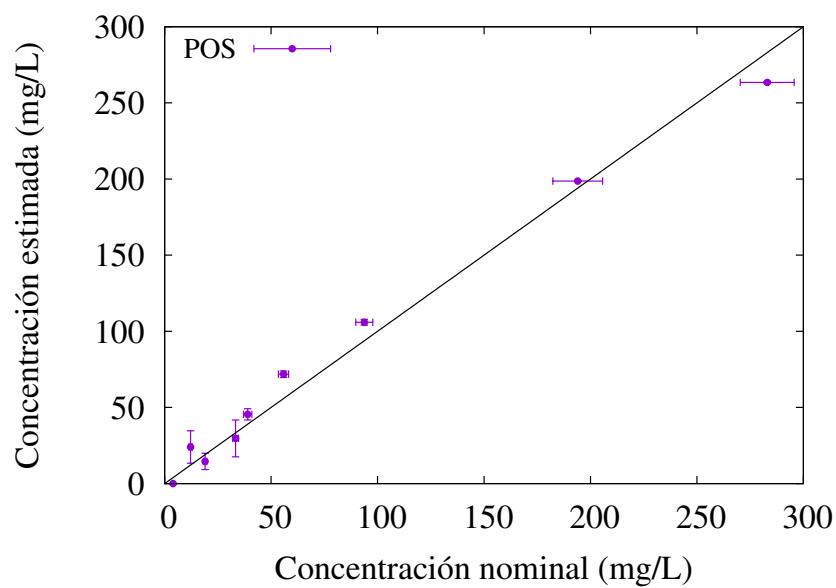


(b) SOO: paridad

Figura A.3: Curva de calibración y gráfico de paridad para SOO a 208 nm.

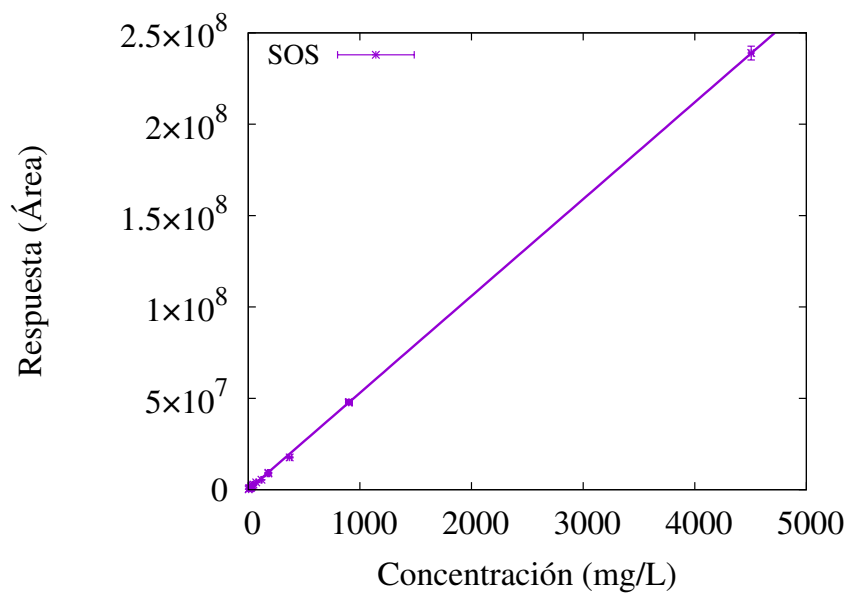


(a) POS: calibración

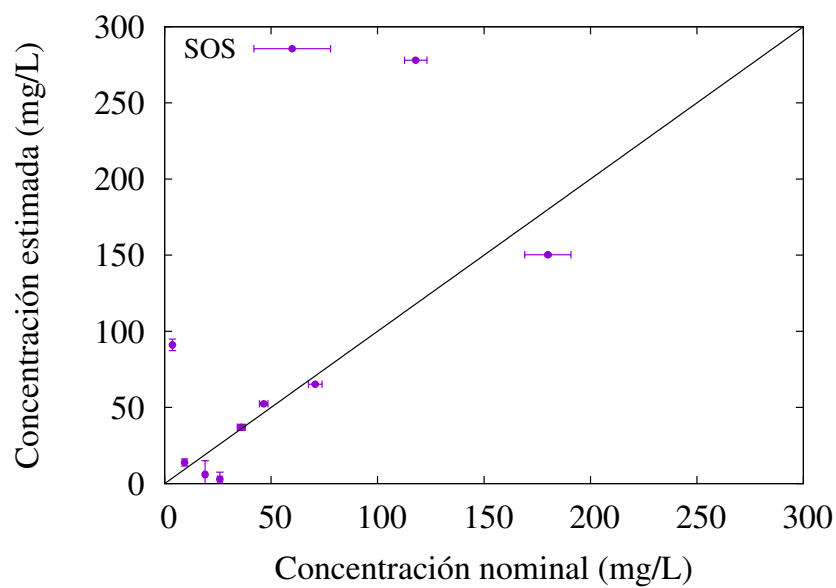


(b) POS: paridad

Figura A.4: Curva de calibración y gráfico de paridad para POS a 208 nm.



(a) SOS: calibración



(b) SOS: paridad

Figura A.5: Curva de calibración y gráfico de paridad para POS a 208 nm.

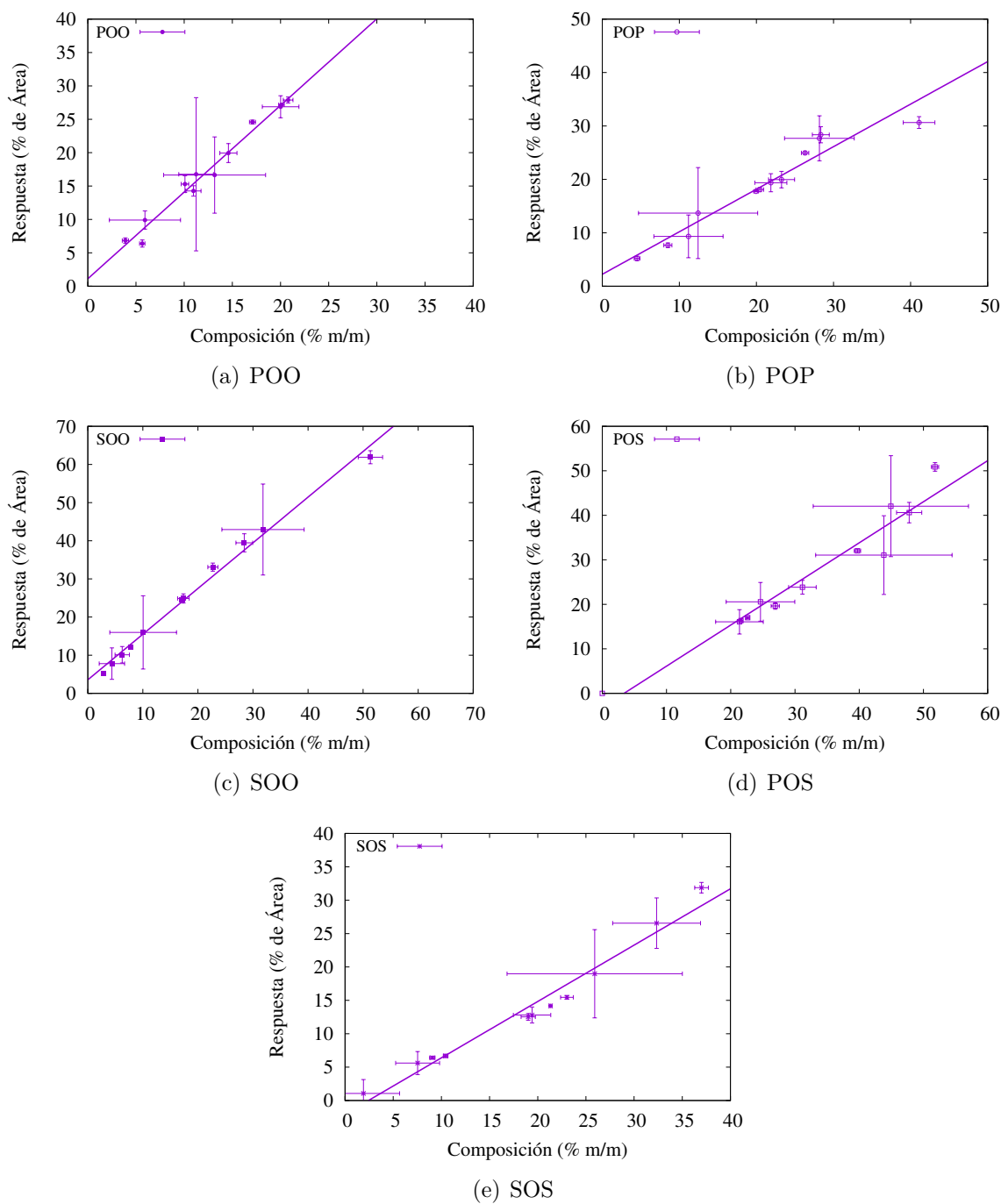


Figura A.6: Gráficos de % área vs. composición (% m/m).

Apéndice B

Error e incertidumbre

A continuación se discute la determinación de la incertidumbre de los datos de tipo 2 y 3.

B.1 Incertidumbre en datos tipo 2

La desviación estándar (S_x) es el estadístico en el que se promedia la diferencia entre la observación individual o dato y la media de todas las observaciones que conforman la muestra estadística o el conjunto de datos, así que brinda información acerca de la dispersión de los datos respecto de la media estimada (\bar{x}). El error estándar ($S_{\bar{x}}$) por otra parte es el estadístico que ofrece una estimación de la desviación u oscilación de la media estimada (\bar{x}) respecto de la media (μ), por lo que si se considera la media μ , como el valor real, el error estándar es una medida de la exactitud de la media estimada \bar{x} , en la que si el número de datos es lo suficientemente grande, $n \rightarrow \infty$ entonces $\bar{x} \rightarrow \mu$ y $S_{\bar{x}} \rightarrow 0$. Por lo tanto, para la media estimada (\bar{x}) de una serie de datos, la desviación estándar S_x ofrece una buena estimación de la incertidumbre cuando se tiene un número de datos grande, como en el caso de las observaciones de temperatura, presión y densidad del dióxido de carbono obtenidas en este trabajo, la desviación estándar S_x es la mejor estimación de la incertidumbre ya que se trata de grandes series de datos (más de 1800 por cada tratamiento). Cuando el número de datos es más reducido (≈ 4) un estimado más conservador de la incertidumbre para datos con distribución normal puede obtenerse con el intervalo de confianza de una probabilidad predeterminada.

Los valores medios se reportan como $\bar{x} \pm u$, donde $u = S_x$. La estimación de los

estadísticos se efectúa como sigue:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (\text{B.1})$$

$$S_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (\text{B.2})$$

$$S_x = \sqrt{S_x^2} \quad (\text{B.3})$$

$$S_{\bar{x}} = \frac{S_x}{\sqrt{n}} \quad (\text{B.4})$$

B.2 Incertidumbre en datos tipo 3

Ku [27] plantea que en una situación de medición, consideramos que los errores aleatorios suelen ser la suma de todos los pequeños errores independientes insignificantes sobre los que no tenemos control; por lo tanto, para un proceso de medición estable: (1) los valores medidos siguen una distribución con pequeños errores que ocurren con mayor frecuencia que los más grandes y con errores positivos y negativos que se equilibran entre sí y (2) no hay una tendencia o patrón obvio en la secuencia de medición. Denotando la *i-ésima* medida de x como $x_i = M_x + u_i$ donde M_x es la media de todas las medidas en el proceso de medición y u_i el error aleatorio de x_i se establece que:

Condición 1

Si la distribución de errores es simétrica y con forma de campana, con media en cero y desviación estándar σ_x entonces

$$\text{media } (u_i) = 0$$

$$\text{media } (x_i) = M_x$$

$$\text{varianza } (x) = \text{varianza } (u_i)$$

$$\text{varianza } (u_i) = \text{media } (u_i^2)$$

$$\text{media } (u_i^2) = \sigma_x^2$$

Condición 2

Si los errores de las medidas de x_i ($i = 1, 2, \dots, n$) son estadísticamente independientes, en particular estos errores no están correlacionados o asociados de ninguna forma, es decir:

media $(u_i \cdot u_j) = 0$ con $i \neq j$ Entonces,

para $\bar{x} = \frac{1}{n}(x_1 + x_2 + \dots + x_n)$,

la media de \bar{x} es M_x ,

así que, $\bar{x} - M_x = \frac{u_1 + u_2 + \dots + u_n}{n}$

Por definición la varianza de \bar{x} es, media $((\bar{x} - M_x)^2) = \left(\frac{u_1 + u_2 + \dots + u_n}{n} \right)^2$

varianza $(\bar{x}) = \frac{\sum_{i=1}^n u_i^2 + \sum_{i \neq j} (u_i \cdot u_j)}{n^2}$

varianza $(\bar{x}) = \frac{1}{n} \{ \text{media } (u_i^2) + \sum_{i \neq j} \text{media } (u_i \cdot u_j) \}$

varianza $(\bar{x}) = \frac{1}{n} \{ \text{media } (u_i^2) \}$

como ya se había establecido que media $(u_i^2) = \sigma_x^2$ entonces,

varianza $(\bar{x}) = \frac{1}{n} \sigma_x^2$ es decir $\sigma_{\bar{x}}^2 = \frac{1}{n} \sigma_x^2$

Por otro lado, si considera una relación funcional $w = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ donde x_1, x_2, \dots, x_n son variables independientes, se puede demostrar que la varianza de \bar{w} es

$$\text{varianza } (\bar{w}) = \left[\frac{\partial f}{\partial x_1} \right]^2 \frac{\sigma_{x_1}^2}{n} + \left[\frac{\partial f}{\partial x_2} \right]^2 \frac{\sigma_{x_2}^2}{n} + \dots + \left[\frac{\partial f}{\partial x_n} \right]^2 \frac{\sigma_{x_n}^2}{n} \quad (\text{B.5})$$

de acuerdo con lo establecido previamente la varianza $(\bar{w}) = \frac{1}{n} \sigma_w^2$

entonces

$$\frac{1}{n}\sigma_w^2 = \left[\frac{\partial f}{\partial x_1}\right]^2 \frac{\sigma_{x_1}^2}{n} + \left[\frac{\partial f}{\partial x_2}\right]^2 \frac{\sigma_{x_2}^2}{n} + \dots + \left[\frac{\partial f}{\partial x_n}\right]^2 \frac{\sigma_{x_n}^2}{n} \quad (\text{B.6})$$

así que la varianza de w es

$$\sigma_w^2 = \left[\frac{\partial f}{\partial x_1}\right]^2 \sigma_{x_1}^2 + \left[\frac{\partial f}{\partial x_2}\right]^2 \sigma_{x_2}^2 + \dots + \left[\frac{\partial f}{\partial x_n}\right]^2 \sigma_{x_n}^2 \quad (\text{B.7})$$

como el estadístico S_i es el estimador de σ_i entonces

$$s_w^2 = \left[\frac{\partial w}{\partial x_1}\right]^2 s_{x_1}^2 + \left[\frac{\partial w}{\partial x_2}\right]^2 s_{x_2}^2 + \left[\frac{\partial w}{\partial x_3}\right]^2 s_{x_3}^2 + \dots + \left[\frac{\partial w}{\partial x_n}\right]^2 s_{x_n}^2 \quad (\text{B.8})$$

Finalmente la incertidumbre de w se obtiene como $u = \sqrt{s_w^2}$.

En los siguientes apartados se detalla la estimación de la incertidumbre para las cantidades derivadas que conforman este trabajo.

B.2.1 Volumen de la canasta

El volumen útil de la canasta en la que se carga el polvo de cacao al extractor, se calcula como un cilindro de diámetro $d \pm u_d$ y longitud $L \pm u_L$, así que

$$V = \frac{\pi d^2 L}{4}$$

$$\frac{\partial V}{\partial d} = \frac{2\pi d L}{4}; \quad \frac{\partial V}{\partial L} = \frac{\pi d^2}{4}$$

$$u_V^2 = \left(\frac{2\pi d L}{4}\right)^2 u_d^2 + \left(\frac{\pi d^2}{4}\right)^2 u_L^2$$

si se toma como factor común $(\pi d^2 L/4)^2$ entonces,

$$u_V = \left(\frac{\pi d^2 L}{4}\right) \sqrt{\left(\frac{2u_d}{d}\right)^2 + \left(\frac{u_L}{L}\right)^2}$$

es decir

$$u_V = V \sqrt{\left(\frac{2u_d}{d}\right)^2 + \left(\frac{u_L}{L}\right)^2} \quad (\text{B.9})$$

B.2.2 Área de la canasta

La sección transversal de la canasta en la que se carga el polvo de cacao al extractor es un círculo de diámetro $d \pm u_d$, así que

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{\pi d^2}{4} \\
 \frac{\partial A}{\partial d} &= \frac{2\pi d}{4} \\
 u_A^2 &= \left(\frac{2\pi d}{4} \right)^2 u_d^2 \\
 u_A &= \frac{\pi d}{2} u_d
 \end{aligned} \tag{B.10}$$

B.2.3 Índice de compactación

El índice de compactación (I_c) se calcula como el cociente entre la masa de polvo de cacao que se coloca en la canasta $m_0 \pm u_{m_0}$ y el volumen de la canasta $V \pm u_V$, por lo que el error en el índice de compactación se estima como

$$\begin{aligned}
 I_c &= \frac{m_0}{V} \\
 \frac{\partial I_c}{\partial m_0} &= \frac{1}{V}; \quad \frac{\partial I_c}{\partial V} = -\frac{m_0}{V^2} \\
 u_{I_c}^2 &= \left(\frac{1}{V} \right)^2 u_{m_0}^2 + \left(-\frac{m_0}{V^2} \right)^2 u_V^2
 \end{aligned}$$

si se toma como factor común $(m_0/V)^2$ entonces

$$u_{I_c} = \left(\frac{m_0}{V} \right) \sqrt{\left(\frac{u_{m_0}}{m_0} \right)^2 + \left(\frac{u_V}{V} \right)^2}$$

es decir

$$u_{I_c} = I_c \sqrt{\left(\frac{u_{m_0}}{m_0} \right)^2 + \left(\frac{u_V}{V} \right)^2} \tag{B.11}$$

B.2.4 Manteca de cacao extraíble

La masa de manteca de cacao extraíble $m_{mce} \pm u_{mce}$, se calcula como el producto entre la fracción media del contenido de manteca de cacao $f_{mc} \pm u_{fmc}$ y la masa de polvo de cacao que se coloca en la canasta $m_0 \pm u_{m_0}$, entonces

$$m_{mce} = f_{mc}m_0$$

$$u_{mce} = m_{mce} \sqrt{\left(\frac{u_{m_0}}{m_0}\right)^2 + \left(\frac{u_{fmc}}{f_{mc}}\right)^2} \quad (\text{B.12})$$

B.2.5 Rendimiento de extracción

El rendimiento es el cociente entre la masa de manteca de cacao recolectada durante la extracción $m_t \pm u_{mt}$ y la masa de manteca de cacao extraíble $m_{mce} \pm u_{mce}$, entonces

$$Y = \frac{m_t}{m_{mce}}$$

$$u_Y = Y \sqrt{\left(\frac{u_{mt}}{m_t}\right)^2 + \left(\frac{u_{mce}}{m_{mce}}\right)^2} \quad (\text{B.13})$$

donde $m_t = m_1 + m_2$, siendo $m_1 \pm u_{m_1}$ es la fracción de manteca de cacao recolectada en el separador ciclónico V-104 y $m_2 \pm u_{m_2}$ es la fracción recolectada en el separador ciclónico V-105. Por lo tanto $u_{mt}^2 = u_{m_1}^2 + u_{m_2}^2$, la masa de ambas fracciones es medida en la misma balanza entonces $u_{m_1} = u_{m_2}$ y $u_{mt} = \sqrt{2}u_{m_1}$

B.2.6 Tasa de extracción de manteca de cacao

La tasa de recolección de manteca de cacao $T_e \pm u_{te}$, se determina como $\Delta m_t / \Delta t$ donde $\Delta m_t = m_{t2} - m_{t1}$ y $u_{\Delta m_t}^2 = (1)^2 u_{m_{t2}}^2 + (-1)^2 u_{m_{t1}}^2$ es decir $u_{\Delta m_t} = \sqrt{u_{m_{t2}}^2 + u_{m_{t1}}^2}$ análogamente $u_{\Delta t} = \sqrt{u_{t2}^2 + u_{t1}^2}$, entonces el error en la tasa de recolección de manteca de cacao es

$$u_{te} = T_e \sqrt{\left(\frac{u_{\Delta m_t}}{\Delta m_t}\right)^2 + \left(\frac{u_{\Delta t}}{\Delta t}\right)^2} \quad (\text{B.14})$$

B.2.7 Tasa específica de extracción

La tasa específica de extracción es el cociente entre la tasa de extracción $T_e \pm u_{te}$ y el área de la sección transversal de la canasta $A \pm u_A$, $T_{esp} = T_e/A$ por consiguiente

$$u_{tesp} = T_{esp} \sqrt{\left(\frac{u_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{u_{te}}{T_e}\right)^2} \quad (\text{B.15})$$

B.2.8 Tasa volumétrica de extracción

La tasa volumétrica de extracción es el cociente entre la tasa de extracción $T_e \pm u_{te}$ y el volumen de la canasta $V \pm u_V$, $T_{vol} = T_e/V$ así que

$$u_{tvol} = T_{vol} \sqrt{\left(\frac{u_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{u_{te}}{T_e}\right)^2} \quad (\text{B.16})$$

B.3 Prueba de normalidad de los datos

La prueba de normalidad consiste en generar la variable $z_i = (x_i - \bar{x})/S_x$ a partir de los datos (x_i) . Esta variable debe distribuirse alrededor de una media cero ($\bar{z} = 0$) con desviación estándar $S_z = 1$, y en un gráfico de probabilidad de z versus z debe presentar una campana simétrica. Si el número de datos es reducido se opta por el gráfico de probabilidad acumulada de z versus z entonces los datos deben distribuirse en una línea recta en su zona intermedia, es decir entre los cuartiles 25 y 75 como lo expresa Montgomery [34].

B.3.1 Gráficos de probabilidad

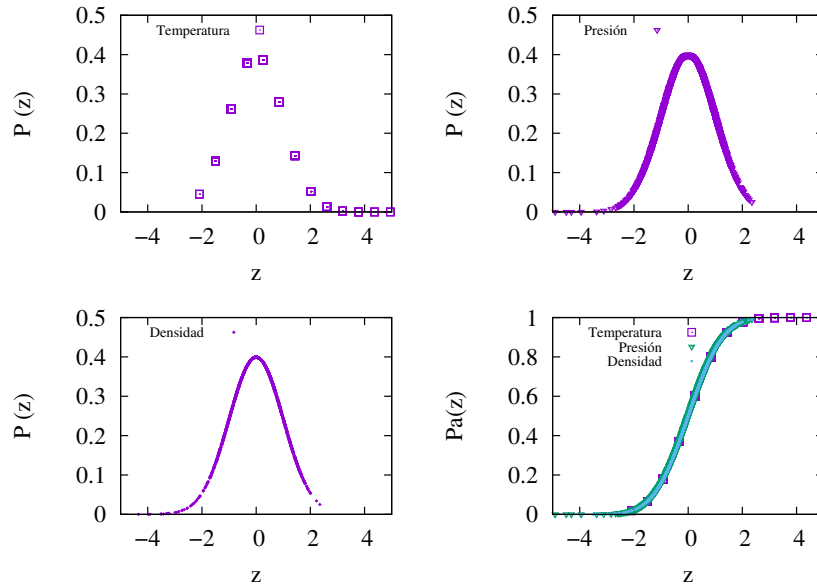


Figura B.1: Distribución de probabilidad para temperatura, presión y densidad del dióxido de carbono en el tratamiento (1).

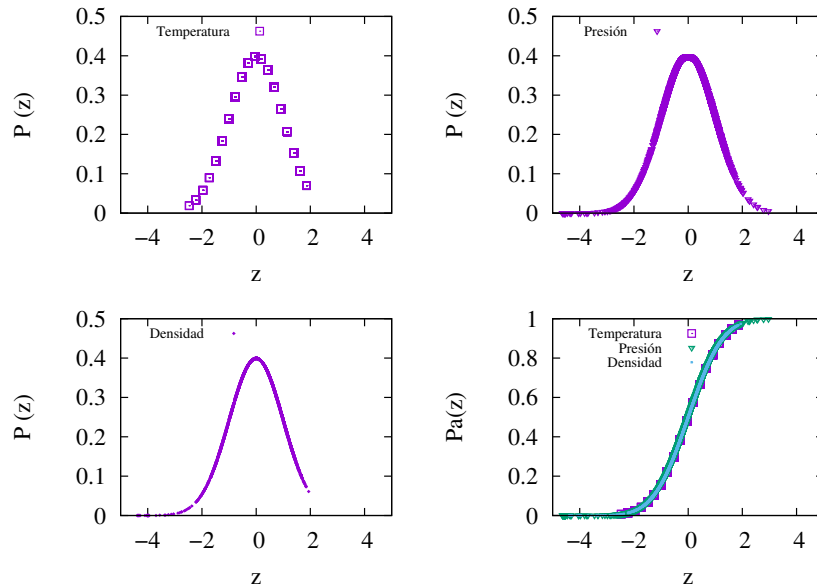


Figura B.2: Distribución de probabilidad para temperatura, presión y densidad del dióxido de carbono en el tratamiento (ac).

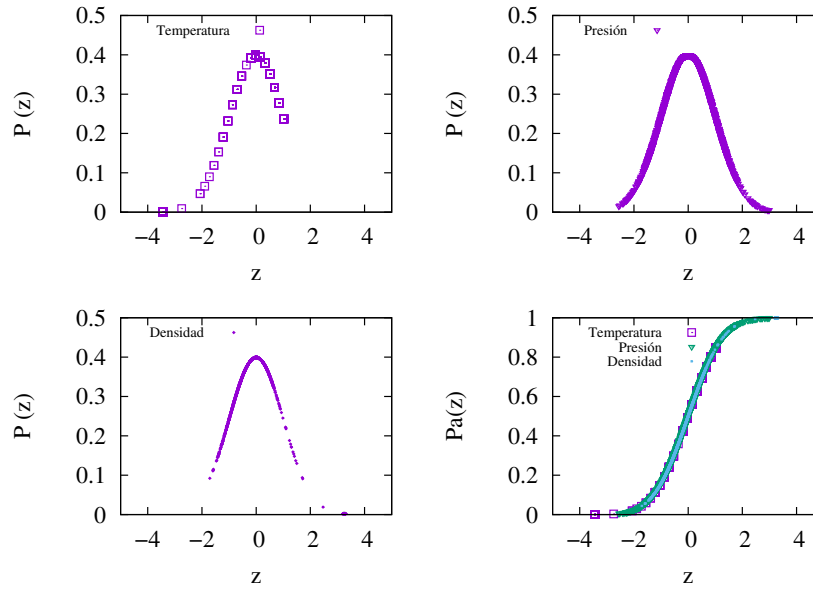


Figura B.3: Distribución de probabilidad para temperatura, presión y densidad del dióxido de carbono en el tratamiento (bc).

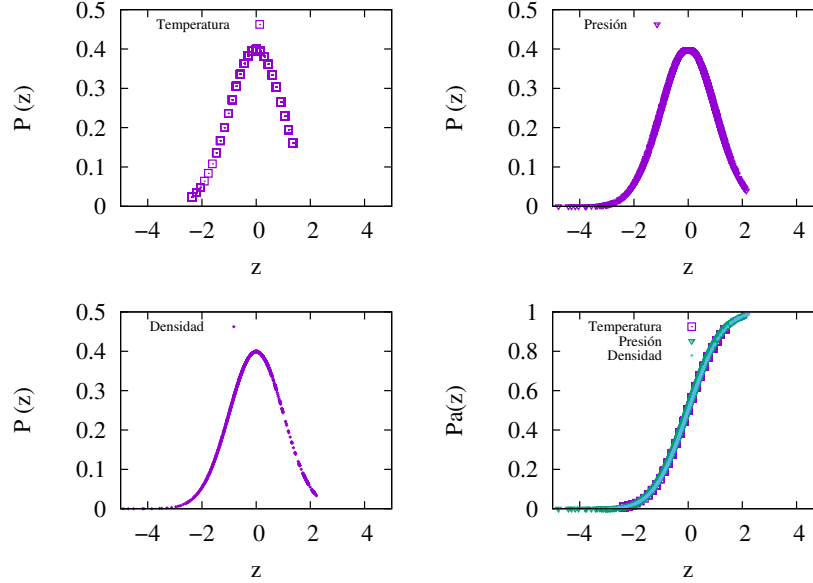


Figura B.4: Distribución de probabilidad para temperatura, presión y densidad del dióxido de carbono para el tratamiento (ba).

Apéndice C

Colección de datos experimentales

Tabla C.1: Datos tomados en el tratamiento (1).

Tiempo (min)	m_1 (g)	m_2 (g)	m_t (g)	Y (% m/m)	Δm_t (g)	Δt (min)
20	20 ± 1	16 ± 1	36 ± 1.41	11.14 ± 0.63	-	-
30	24	20	44	13.61 ± 0.71	8 ± 2	10 ± 1
40	29	26	55	17.02 ± 0.82	11	10
50	32	33	65	20.11 ± 0.93	10	10
60	36	34	70	21.66 ± 0.99	5	10
70	40	38	78	24.14 ± 1.08	8	10
80	44	43	87	26.92 ± 1.19	9	10
90	48	46	94	29.09 ± 1.27	7	10
100	51	49	100	30.94 ± 1.34	6	10
110	54	52	106	32.80 ± 1.41	6	10
120	56	55	111	34.35 ± 1.47	5	10
130	59	58	117	36.20 ± 1.55	6	10
140	61	62	123	38.06 ± 1.62	6	10
150	63	65	128	39.61 ± 1.68	5	10

Tabla C.2: Resultados obtenidos en el tratamiento (1).

Tiempo (<i>min</i>)	T_e (<i>g/min</i>)	T_{CO_2} (<i>g/min</i>)	$T_{vol} \times 10^5$ (<i>g/min</i> · <i>cm</i> ³)	$T_{esp} \times 10^3$ (<i>g/min</i> · <i>cm</i> ²)
20	-	-	-	-
30	0.8 ± 0.2	44 ± 0.4	15.3 ± 4.1	10.2 ± 2.8
40	1.1	44	21.1 ± 4.4	14.0 ± 2.9
50	1.0	44	19.1 ± 4.3	12.7 ± 2.9
60	0.5	44	9.6 ± 4.0	6.4 ± 2.6
70	0.8	44	15.3 ± 4.1	10.2 ± 2.8
80	0.9	44	17.2 ± 4.2	11.5 ± 2.8
90	0.7	44	13.4 ± 4.1	8.9 ± 2.7
100	0.6	44	11.5 ± 4.0	7.6 ± 2.7
110	0.6	44	11.5 ± 4.0	7.6 ± 2.7
120	0.5	44	9.6 ± 4.0	6.4 ± 2.6
130	0.6	44	11.5 ± 4.0	7.6 ± 2.7
140	0.6	44	11.5 ± 4.0	7.6 ± 2.7
150	0.5	44	9.6 ± 4.0	6.4 ± 2.6

Tabla C.3: Datos tomados en el tratamiento ac.

Tiempo (min)	m_1 (g)	m_2 (g)	m_t (g)	Y (% m/m)	Δm_t (g)	Δt (min)
20	2 ± 1	3 ± 1	5 ± 1.41	1.28 ± 0.37	-	-
30	6	4	10	2.57 ± 0.38	5 ± 2	10 ± 1
40	13	6	19	4.88 ± 0.41	9	10
50	16	8	24	6.16 ± 0.44	5	10
60	26	10	36	9.24 ± 0.52	12	10
70	33	12	45	11.55 ± 0.58	9	10
80	38	13	51	13.09 ± 0.63	6	10
90	43	15	58	14.89 ± 0.69	7	10
100	47	16	63	16.17 ± 0.74	5	10
110	54	21	75	19.25 ± 0.84	12	10
120	62	25	87	22.33 ± 0.96	12	10
130	69	29	98	25.16 ± 1.06	11	10
140	78	33	111	28.49 ± 1.18	13	10
150	87	37	124	31.83 ± 1.31	13	10
160	94	41	135	34.65 ± 1.42	11	10
170	97	45	142	36.45 ± 1.49	7	10
180	103	47	150	38.51 ± 1.57	8	10
190	114	52	166	42.61 ± 1.72	16	10
200	121	56	177	45.44 ± 1.83	11	10
210	123	58	181	46.46 ± 1.87	4	10
220	125	60	185	47.49 ± 1.91	4	10
230	127	62	189	48.52 ± 1.95	4	10
240	129	62	191	49.03 ± 1.97	2	10

Tabla C.4: Resultados obtenidos en el tratamiento ac.

Tiempo (<i>min</i>)	T_e (<i>g/min</i>)	T_{CO_2} (<i>g/min</i>)	$T_{vol} \times 10^5$ (<i>g/min</i> · <i>cm</i> ³)	$T_{esp} \times 10^3$ (<i>g/min</i> · <i>cm</i> ²)
20	-	-	-	-
30	0.5 ± 0.2	34 ± 0.3	9.6 ± 4.0	6.4 ± 2.6
40	0.9	34	17.2 ± 4.2	11.5 ± 2.8
50	0.5	34	9.6 ± 4.0	6.4 ± 2.6
60	1.2	34	23.0 ± 4.5	15.3 ± 3.0
70	0.9	34	17.2 ± 4.2	11.5 ± 2.8
80	0.6	34	11.5 ± 4.0	7.6 ± 2.7
90	0.7	34	13.4 ± 4.1	8.9 ± 2.7
100	0.5	34	9.6 ± 4.0	6.4 ± 2.6
110	1.2	34	23.0 ± 4.5	15.3 ± 3.0
120	1.2	34	23.0 ± 4.5	15.3 ± 3.0
130	1.1	34	21.1 ± 4.4	14.0 ± 2.9
140	1.3	34	24.9 ± 4.6	16.6 ± 3.1
150	1.3	34	24.9 ± 4.6	16.6 ± 3.1
160	1.1	34	21.1 ± 4.4	14.0 ± 2.9
170	0.7	34	13.4 ± 4.1	8.9 ± 2.7
180	0.8	34	15.3 ± 4.1	10.2 ± 2.8
190	1.6	34	30.6 ± 4.9	20.4 ± 3.3
200	1.1	34	21.1 ± 4.4	14.0 ± 2.9
210	0.4	34	7.7 ± 3.9	5.1 ± 2.6
220	0.4	34	7.7 ± 3.9	5.1 ± 2.6
230	0.4	34	7.7 ± 3.9	5.1 ± 2.6
240	0.2	34	3.8 ± 3.8	2.5 ± 2.6

Tabla C.5: Datos tomados en el tratamiento bc.

Tiempo (min)	m_1 (g)	m_2 (g)	m_t (g)	Y (% m/m)	Δm_t (g)	Δt (min)
20	4 ± 1	3 ± 1	5 ± 1.41	1.80 ± 0.37	-	-
30	12	6	18	4.62 ± 0.41	11 ± 2	10 ± 1
40	25	13	38	9.75 ± 0.53	20	10
50	34	18	52	13.35 ± 0.64	14	10
60	45	23	68	17.46 ± 0.78	16	10
70	52	27	79	20.28 ± 0.88	11	10
80	58	31	89	22.85 ± 0.97	10	10
90	67	38	105	26.95 ± 1.13	16	10
100	74	41	115	29.52 ± 1.22	10	10
110	82	45	127	32.60 ± 1.34	12	10
120	90	48	138	35.42 ± 1.45	11	10
130	96	53	149	38.25 ± 1.56	11	10
140	99	56	155	39.79 ± 1.62	6	10
150	103	57	160	41.07 ± 1.66	5	10

Tabla C.6: Resultados obtenidos en el tratamiento bc.

Tiempo (<i>min</i>)	T_e (<i>g/min</i>)	T_{CO_2} (<i>g/min</i>)	$T_{vol} \times 10^5$ (<i>g/min</i> · <i>cm</i> ³)	$T_{esp} \times 10^3$ (<i>g/min</i> · <i>cm</i> ²)
20	-	-	-	-
30	1.1 ± 0.2	43 ± 0.4	21.1 ± 4.4	14.0 ± 2.9
40	2.0	43	38.3 ± 5.5	25.5 ± 3.6
50	1.4	43	26.8 ± 4.7	17.8 ± 3.1
60	1.6	43	30.6 ± 4.9	20.4 ± 3.3
70	1.1	43	21.1 ± 4.4	14.0 ± 2.9
80	1.0	43	19.1 ± 4.3	12.7 ± 2.9
90	1.6	43	30.6 ± 4.9	20.4 ± 3.3
100	1.0	43	19.1 ± 4.3	12.7 ± 2.9
110	1.2	43	23.0 ± 4.5	15.3 ± 3.0
120	1.1	43	21.1 ± 4.4	14.0 ± 2.9
130	1.1	43	21.1 ± 4.4	14.0 ± 2.9
140	0.6	43	11.5 ± 4.0	7.6 ± 2.7
150	0.5	43	9.6 ± 4.0	6.4 ± 2.6

Tabla C.7: Datos tomados en el tratamiento ba.

Tiempo (min)	m_1 (g)	m_2 (g)	m_t (g)	Y (% m/m)	Δm_t (g)	Δt (min)
20	19 ± 1	13 ± 1	32 ± 1.41	9.90 ± 0.60	-	-
30	20	14	34	10.52 ± 0.61	2 ± 2	10 ± 1
40	21	14	35	10.83 ± 0.62	1	10
50	26	15	41	12.69 ± 0.68	6	10
60	27	16	43	13.31 ± 0.70	2	10
70	28	17	45	13.92 ± 0.72	2	10
80	30	17	47	14.54 ± 0.74	2	10
90	31	17	48	14.85 ± 0.75	1	10
100	33	17	50	15.47 ± 0.77	2	10
110	34	18	52	16.09 ± 0.79	2	10
120	38	23	61	18.87 ± 0.89	9	10
130	41	26	67	20.73 ± 0.96	6	10
140	46	27	73	22.59 ± 1.02	6	10
150	50	31	81	25.06 ± 1.12	8	10
160	52	32	84	25.99 ± 1.15	3	10
170	54	33	87	26.92 ± 1.19	3	10
180	55	34	89	27.54 ± 1.21	2	10
190	58	35	93	28.78 ± 1.26	4	10
200	66	37	103	31.87 ± 1.38	10	10
210	72	38	110	34.04 ± 1.46	7	10
220	76	39	115	35.58 ± 1.52	5	10
230	78	40	118	36.51 ± 1.56	3	10
240	84	42	126	38.99 ± 1.66	8	10

Tabla C.8: Resultados obtenidos en el tratamiento ba.

Tiempo (<i>min</i>)	T_e (<i>g/min</i>)	T_{CO_2} (<i>g/min</i>)	$T_{vol} \times 10^5$ (<i>g/min</i> · <i>cm</i> ³)	$T_{esp} \times 10^3$ (<i>g/min</i> · <i>cm</i> ²)
20	-	-	-	-
30	0.2 ± 0.2	18.5 ± 0.2	3.8 ± 3.8	2.5 ± 2.6
40	0.1	18.5	1.9 ± 3.8	1.3 ± 2.5
50	0.6	18.5	11.5 ± 4.0	7.6 ± 2.7
60	0.2	18.5	3.8 ± 3.8	2.5 ± 2.6
70	0.2	18.5	3.8 ± 3.8	2.5 ± 2.6
80	0.2	18.5	3.8 ± 3.8	2.5 ± 2.6
90	0.1	18.5	1.9 ± 3.8	1.3 ± 2.5
100	0.2	18.5	3.8 ± 3.8	2.5 ± 2.6
110	0.2	18.5	3.8 ± 3.8	2.5 ± 2.6
120	0.9	18.5	17.2 ± 4.2	11.5 ± 2.8
130	0.6	18.5	11.5 ± 4.0	7.6 ± 2.7
140	0.6	18.5	11.5 ± 4.0	7.6 ± 2.7
150	0.8	18.5	15.3 ± 4.1	10.2 ± 2.8
160	0.3	18.5	5.7 ± 3.9	3.8 ± 2.6
170	0.3	18.5	5.7 ± 3.9	3.8 ± 2.6
180	0.2	18.5	3.8 ± 3.8	2.5 ± 2.6
190	0.4	18.5	7.7 ± 3.9	5.1 ± 2.6
200	1	18.5	19.1 ± 4.3	12.7 ± 2.9
210	0.7	18.5	13.4 ± 4.1	8.9 ± 2.7
220	0.5	18.5	9.6 ± 4.0	6.4 ± 2.6
230	0.3	18.5	5.7 ± 3.9	3.8 ± 2.6
240	0.8	18.5	15.3 ± 4.1	10.2 ± 2.8

Apéndice D

Equipos y materiales

Equipos

Balones aforados. Marca Duran® clase A de 5 mL. Suministrados por Walter Velasco.

Bomba dosificadora reciprocante de pistón. Marca Mil Royal C (con pistón empaçado). Tipo: Simplex -Un Cabezal-. Cumple con normas API-675. Rango de Flujo: 0,95 – 9,5 GPH, Presión máxima de descarga: 10000 psi. Materiales: Cabezal de dosificación y válvulas cheque en 316SS. Empaquetadura en teflón. Conexiones de succión y descarga NPT. Control de dosificación manual por medio de perilla micrométrica. Motor eléctrico trifásico de 5 HP. TEFC, 230/460 V. 60 Hz. 1750 RPM. Adquirida a Novatec Fluid System S.A.

Cabezal para disco de ruptura High Pressure 10-61-AF4 (5). Fabricado por High Pressure Inc.

Cable para termocupla tipo K, 20 AWG, recubierto en fibra de vidrio (50 m). Suministrado por Termocuplas S.A.

Centrífuga. Marca Eppendorf modelo 5702 de velocidad máxima 4400 min^{-1} y energía cinética de 2280 Nm.

Cheque Autoclave SWB4400 1/4", 11500 psi (4). Fabricado por Autoclave Engineers.

Columna cromatográfica. Marca Teknocroma referencia Mediterranea SEA 18 de 150 mm de longitud y 2.1 mm de diámetro con un relleno de $2.2 \mu\text{m}$.

Conector hembra SS-400-3-4TTF (5). Marca Swagelok. Suministrado por Inclicol.

Conector hembra SS-400-7-4 (6). Marca Swagelok. Suministrado por Inclicol.

Conjunto de cierre de repuesto para válvula de alivio. VI-R3A-K2 (6). Suministrado por Inclicol.

Controlador de temperatura digital (2). Con entrada termocupla tipo K, salida por relé. Voltaje 110 V, instalado en una caja metálica con contactor a 25 amperios, con relé de estado sólido, cable de alimentación y borneras de salida. Suministrado por Metroinstruments.

Cruces SS-400-4 (5). Marca Swagelok. Suministrado por Inclicol.

Disco de ruptura High Pressure de 2000 psi para cabezal 10-61-AF4 (6). Fabricado por High Pressure Inc.

Disco de ruptura High Pressure de 7500 psi para cabezal 10-61-AF4 (8). Fabricado por High Pressure Inc.

Ferrulas SS-400-SET (50). Marca Swagelok. Suministradas por Inclicol.

Glands 1/4"SMN(40) (6). Fabricado por Autoclave Engineers.

Horno de microondas. Marca Samsung modelo MW630WA de 0.850 kW y frecuencia de salida de 2450 MHz.

Horno de secado. Marca Memmert UF55.

HPLC. Sistema cromatográfico Agilent Technologies HPLC 1260 Infinity provisto de una bomba cuaternaria (G1311C hasta 60 MPa) un detector UV-vis de arreglo de diodos (G4212B) un muestreador automático (G1329B) y un compartimento con acondicionamiento térmico para columnas (G1316A). Administrado desde Agilent OpenLab (EZChrom Edition) Versión A.04.03 Build 4.1.39.0.

Indicador de temperatura Shimadzu S-16 DIN 1/8"(7). Suministrado por Instrumentatic.

Kit de repuesto para válvula on-off SW4-07-1-TG.RSW4-07-1-TG (5). Fabricado por Autoclave Engineers.

Kit de repuesto para válvula reguladora SW4-08-1-TG.RSW4-08-1-TG (2). Fabricado por Autoclave Engineers.

Manómetro Bourdon Ashcroft SS316/304 (4). Con carátula 4.5", 0-7500 psi divisiones de 100 psi, conexión 1/4"NPT (abajo). Serie 1009. Suministrado por Electra.

Manómetro Bourdon Ashcroft SS316/304 (6). Con carátula 6", 0-7500 psi, divisiones de 100 psi, montaje en panel, conexión 1/4"NPT (atrás). Serie 1009. Suministrado por Electra.

Miniconectores para termocupla tipo K, hembra (30). Suministrados por Termocuplas S.A.

Miniconectores para termocupla tipo K, macho (30). Suministrado por Termocuplas S.A.

Muelle para presión entre 1500 y 2250 psi. 177-R3A-K1-D (2). Suministrado por Incicol.

Muelle para presión entre 5000 y 6000 psi. 177-R3A-K1-H (4). Suministrado por Incicol.

Plugs 1/4"SP(40) (6). Fabricado por Autoclave Engineers.

Reductor SS-100-R-4 (12). Marca Swagelok. Suministrado por Incicol.

Reductor SS-200-R-4 (12). Marca Swagelok. Suministrado por Incicol.

Rotavaporador (1). Marca Eyela modelo N-1100 con bomba de vacío tipo diafragma ULVAC DTC-22A.

Selector de termocuplas para tipo K, de 12 posiciones (1). Marca OMEGA.

Sleeves 1/4"SSL(40) (40). Fabricado por Autoclave Engineers.

Tee SS-400-3 (27). Marca Swagelok. Suministrado por Incicol.

Termocuplas tipo K en SS316 D=1/8", L=2", con miniconector macho (10).
Suministradas por Termocuplas S.A.

Termocuplas tipo K en SS316 D=1/8", L=6", con miniconector macho (2).
Suministradas por Termocuplas S.A.

Transductor de presión. 0-10000 psi. 0-40 mA. Marca Yokogawa.

Tubing 1/4" MS15-055 (30 m). Fabricado por Autoclave Engineers.

Tubing de alta presión (10200 psi) SS-T4-S-065-6ME (18 m). Marca Swagelok.
Suministrado por Incicol.

Tubing High Pressure 1/16"para 10000 psi (18 m). Referencia 15-9A1-030. Fabricado por High Pressure Inc.

Union 1/4"SS-400-6 (25). Marca Swagelok. Suministrado por Incicol.

Válvula Autoclave SW4-07-1-TG (17). Válvula on-off para 11200 psi. Fabricada por Autoclave Engineers.

Válvula Autoclave SW4-08-1-TG (4). Válvula reguladora para 11200 psi. Fabricada por Autoclave Engineers.

Válvula de alivio Swagelok SS-4R3A (6). Suministradas por Inclicol.

Materiales

1-palmitina-2-oleina-3-estearina (POS). Producido por Indofine Chemical Company, Inc. (Hillsborourog, NJ).

1,2-oleina-3-estearina (SOO). Producido por Indofine Chemical Company, Inc. (Hillsborourog, NJ).

1,2-oleina-3-palmitina (POO). Producido por Indofine Chemical Company, Inc. (Hillsborourog, NJ).

1,3-estearina-2-oleina (SOS). Producido por Indofine Chemical Company, Inc. (Hillsborourog, NJ).

1,3-palmitina-2-oleina (POP). Producido por Indofine Chemical Company, Inc. (Hillsborourog, NJ).

2-propanol. Grado HPLC. Producido por Merck KGaA.

acetonitrilo. Grado HPLC. Producido por Merck KGaA.

Dióxido de Carbono. (CAS No 1111-72-4). Suministrado por la empresa Cryogas S. A. (Cali, Colombia), con una pureza de 99 % en cilindros de 25 Kg con sifón.

n-hexano. Grado analítico. Producido por Merck KGaA.

Bibliografía

- [1] E.K. Asep, S. Jinap, T.J. Tan, A.R. Russly, S. Harcharan, and S.a.H. Nazimah. The effects of particle size, fermentation and roasting of cocoa nibs on supercritical fluid extraction of cocoa butter. *Journal of Food Engineering*, 85(3):450–458, 2008.
- [2] E.K. Asep, S. Jinap, M.H.a. Jahurul, I.S.M. Zaidul, and H. Singh. Effects of polar cosolvents on cocoa butter extraction using supercritical carbon dioxide. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 20:152–160, 2013.
- [3] Matthew John Baker. *CFD simulation of flow through packed beds using the finite volume technique*. PhD thesis, University of Exeter, 2011.
- [4] César Cabezas and Gustavo Bolaños. A Pilot plant for supercritical fluid extraction. Cartagena, 2013. III Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids - PROSCIBA 2013.
- [5] César Cabezas and Gustavo Bolaños. Design of pressure vessels for supercritical fluid extraction. Viña del mar, 2016. IV Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids - PROSCIBA 2016.
- [6] Yong Seok Choi, Sung Jin Kim, and Duckjong Kim. A semi-empirical correlation for pressure drop in packed beds of spherical particles. *Transport in Porous Media*, 75(2):133–149, 2008.
- [7] Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural and Consejo Nacional Cacotero. Plan decenal cacaoero 2012-2021. Republica de Colombia. Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, 2012.
- [8] Ministerio de la Protección Social. Resolución número 333 de 2011. Republica de Colombia. Ministerio de la Protección Social, Febrero 2011. Reglamento técnico

- sobre los requisitos de rotulado o etiquetado nutricional que deben cumplir los alimentos envasados para consumo humano. Capítulo V: Declaración de propiedades nutricionales. Artículo 19.
- [9] V. I. Deineka and L. A. Deineka. Analysis of vegetable oils by microcolumn high-performance liquid chromatography. *Journal of Analytical Chemistry*, 59(9):895–898, 2004.
 - [10] José M. del Valle, Juan C. de la Fuente, and Damian a. Cardarelli. Contributions to supercritical extraction of vegetable substrates in Latin America. *Journal of Food Engineering*, 67(1-2):35–57, 2005.
 - [11] Engineered Polymer Systems Division. *PTFE Seal Design Guide*. Parker Hannifin Corporation. Engineered Polymer Systems Division, Cleveland, 2008.
 - [12] J. Prieur du Plessis and Sonia Woudberg. Pore-scale derivation of the Ergun equation to enhance its adaptability and generalization. *Chemical Engineering Science*, 63:2576–2586, 2008.
 - [13] R Eggers. *Industrial High Pressure Applications: Processes, Equipment and Safety*. Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
 - [14] Sandra ElKhor, J. R Jocelyn Paré, Jacqueline M R Bélanger, and Elevina Pérez. The microwave-assisted process (MAPTM1): Extraction and determination of fat from cocoa powder and cocoa nibs. *Journal of Food Engineering*, 79(3):1110–1114, 2007.
 - [15] Xiande Fang and Yu Xu. Modified heat transfer equation for in-tube supercritical CO_2 cooling. *Applied Thermal Engineering*, 31(14-15):3036–3042, 2011.
 - [16] International Organization for Standardization. ISO/DTS 10829: Oilseeds — Determination of oil content — Single extraction method. Technical report, International Organization for Standardization, 2010.
 - [17] H. Ford, E. H. Watson, and B Crossland. Thoughts on a Code of Practice for Forged High-Pressure Vessels of Monobloc Design. *Journal of Pressure Vessel Technology*, 103(1):2, 1981.

- [18] C.J. Geankoplis. *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. CECSA, México, D.F., 1998.
- [19] E Geeraert and D De Schepper. Structure Elucidation of Triglycerides by Chromatographic Techniques Part 2: RP HPLC of Triglycerides and Brominated Triglycerides. *Journal of High Resolution Chromatography & Chromatography Communications*, 6:123–132, 1983.
- [20] Don W. Green and Robert H. Perry. *Perry's Chemical Engineers' Handbook (8th Edition)*. McGraw-Hill, USA, 2008.
- [21] E.J. Hearn. Chapter 15: Theories of elastic failure. In *Mechanics of Materials, Volume 1 - An Introduction to the Mechanics of Elastic and Plastic Deformation of Solids and Structural Materials (3rd Edition)*, chapter 15. Elsevier, 1997.
- [22] A. Ibarz and G.V. Barbosa-Canovas. *Introduction to Food Process Engineering*. Food Preservation Technology. Taylor & Francis, Boca raton, 2014.
- [23] Selamat Jinap, Asep E D I Kusnadi, Nazimah Sheikh, and Abdul Hamid. Extraction of Cocoa Butter By Supercritical Carbon Dioxide : Optimization of Operating Conditions and Effect of Particle Size. *Journal of Food Lipids*, 15:263–276, 2008.
- [24] R. Koeber, M. Buchgraber, F. Ulberth, A. Bernreuther, H. Schimmel, E. Anklam, and J. Pauwels. The certification of the content of five triglycerides in cocoa butter. Technical report, Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM), 2003.
- [25] Andrei Koekemoer and Adam Luckos. Effect of material type and particle size distribution on pressure drop in packed beds of large particles: Extending the Ergun equation. *Fuel*, 158:232–238, 2015.
- [26] Mohamed Koubaa, Houcine Mhemdi, Francisco J. Barba, Shahin Roohinejad, Ralf Greiner, and Eugène Vorobiev. Oilseed treatment by ultrasounds and microwaves to improve oil yield and quality: An overview. *Food Research International*, 85: 59–66, 2016.
- [27] H.H. Ku. Notes on the use of propagation of error formulas. *Journal of Research of the National Bureau of Standards, Section C: Engineering and Instrumentation*, 70C(4):263, 1966.

- [28] E. W. Lemmon, M. L. Huber, and M. O. McLinden. Nist standard reference database 23 version 9.1. Applied Chemicals and Materials Division. National Institute of Standards and Technology (NIST), 2013.
- [29] Liangxing Li and Weimin Ma. Experimental Study on the Effective Particle Diameter of a Packed Bed with Non-Spherical Particles. *Transport in Porous Media*, 89(1):35–48, 2011.
- [30] S. A. Mahesar, S. T H Sherazi, Kamran Abro, Aftab Kandhro, M. I. Bhangar, F. R. van de Voort, and J. Sedman. Application of microwave heating for the fast extraction of fat content from the poultry feeds. *Talanta*, 75(5):1240–1244, 2008.
- [31] B. Matthäus and L. Brühl. Comparison of different methods for the determination of the oil content in oilseeds. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78(1):95–102, 2001.
- [32] W.L. McCabe, J.C. Smith, and P. Harriott. *Operaciones unitarias en ingeniería química*. McGraw-Hill, Madrid, 2002.
- [33] Alice Meullemiestre, Cassandra Breil, Maryline Abert-Vian, and Farid Chemat. Microwave, ultrasound, thermal treatments, and bead milling as intensification techniques for extraction of lipids from oleaginous *Yarrowia lipolytica* yeast for a biojetfuel application. *Bioresource Technology*, 211:190–199, 2016.
- [34] D.C. Montgomery. *Diseño y análisis de experimentos*. Limusa Wiley, México D.F., 2005.
- [35] A. I. Nájera, S. Perea, Y. Barcina, M. Renobales, and L. J. R. Barron. A reverse-phase high-performance liquid chromatographic method for analyzing complex mixtures of triglycerides. Application to the fat fraction of an aged cheese. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76(3):399–407, 1999.
- [36] O-Ring Division. *Parker O-Ring Handbook ORD 5700*. Parker Hannifin Corporation. O-Ring Division, Cleveland, 2007.
- [37] Cynthia Ofori-Boateng, Lee Keat Teong, and Lim JitKang. Comparative exergy analyses of *Jatropha curcas* oil extraction methods: Solvent and mechanical extraction processes. *Energy Conversion and Management*, 55:164–171, 2012.

- [38] Consejo oleícola internacional. Determinación de la diferencia entre el contenido real y el contenido teórico en triglicéridos ecn 42. Technical report, Consejo oleícola internacional, 2001.
- [39] Emrah Ozahi, Mehmet Yasar Gundogdu, and Melda Ö. Carpinlioglu. A Modification on Ergun’s Correlation for Use in Cylindrical Packed Beds With Non-spherical Particles. *Advanced Powder Technology*, 19(4):369–381, 2008.
- [40] Charles Paquot. *Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives (6th Edition)*. Pergamon Press, Exeter, 2013.
- [41] A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, and E. Matykina. Effect of Mo and Mn additions on the corrosion behaviour of AISI 304 and 316 stainless steels in H_2SO_4 . *Corrosion Science*, 50(3):780–794, 2008.
- [42] Michel Perrut. Device for carrying out extraction-separation-cracking processes by supercritical fluids. U.S. Patent No. 4724087, 1988.
- [43] Srinivas S. Pitla, Eckhard A. Groll, and Satish Ramadhyani. New correlation to predict the heat transfer coefficient during in-tube cooling of turbulent supercritical CO_2 . *International Journal of Refrigeration*, 25:887–895, 2002.
- [44] F. Priego-Capote and M. D. Luque De Castro. Focused microwave-assisted Soxhlet extraction: A convincing alternative for total fat isolation from bakery products. *Talanta*, 65(1):98–103, 2005.
- [45] W. Roselius, O. Vitzthum, and P. Hubert. Methods of producing cocoa butter. U.S. Patent No. 3923847, 1975.
- [46] Edward M. Russick, Gregory a. Poulter, Carol L.J. Adkins, and N.Robert Sorensen. Corrosive effects of supercritical carbon dioxide and cosolvents on metals. *The Journal of Supercritical Fluids*, 9(1):43–50, 1996.
- [47] D Salajegheh, A Vaziri, and D Bastani. Supercritical extraction of cocoa butter from cocoa seed, using pure carbon dioxide, carbon dioxide with ethanol as co-solvent and ethane. *Middle East Journal of Scientific Research*, 13(8):1010–1015, 2013.

- [48] Marleny D. A. Saldaña, Rahoma S. Mohamed, and Paulo Mazzafera. Extraction of cocoa butter from Brazilian cocoa beans using supercritical CO_2 and ethane. *Fluid Phase Equilibria*, 194-197:885–894, 2002.
- [49] V.K.S. Shukla, W. Shiotz Nielsen, and W. Eatsberg. A simple and direct procedure for the evaluation of triglyceride composition of cocoa butters by high performance liquid chromatography - a comparison with the existing TLC-GC Method. *Fette Seifen Anstrichmittel*, 85(7):274–278, 1983.
- [50] Sigma-Aldrich. Safety data sheet: Ethane. www.sigmaaldrich.com/MSDS, 2018.
- [51] R. Span and W. Wagner. A new EOS for CO_2 covering the fluid region from the triple point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 25(6):1509–1596, 1996.
- [52] Mostafa Taghvaei, Seid Mahdi Jafari, Elham Assadpoor, Shahram Nowrouzieh, and Omran Alishah. Optimization of microwave-assisted extraction of cottonseed oil and evaluation of its oxidative stability and physicochemical properties. *Food Chemistry*, 160:90–97, 2014.
- [53] R.E. Treybal and A.G. Rodríguez. *Operaciones de transferencia de masa*. McGraw-Hill, Naucalpán de Juárez, 1980.
- [54] A. V. Turtygin, V. I. Deineka, and L. A. Deineka. Determination of the triglyceride composition of pomegranate seed oil by reversed-phase HPLC and spectrophotometry. *Journal of Analytical Chemistry*, 68(6):558–563, 2013.
- [55] M.J. Venter, R. Hink, N.J.M. Kuipers, and a.B. de Haan. The influence of process parameters on Gas Assisted Mechanical Expression (GAME) of cocoa nibs. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 8(2):172–179, 2007.
- [56] M.J. Venter, P. Willems, S. Kareth, E. Weidner, N.J.M. Kuipers, and a.B. de Haan. Phase equilibria and physical properties of CO_2 -saturated cocoa butter mixtures at elevated pressures. *The Journal of Supercritical Fluids*, 41(2):195–203, 2007.
- [57] G. Vetter, G. Luft, and S. Maier. Chapter 4 - design and construction of high-pressure equipment for research and production. In A. Bertucco and G. Vetter, editors, *High Pressure Process Technology: Fundamentals and Applications*, volume 9 of *Industrial Chemistry Library*, pages 141 – 242. Elsevier, 2001.

- [58] J.P. Wolff, F.X. Mordret, and A. Dieffenbacher. Determination of Triglycerides in Vegetable Oils in Terms of Their Partition Numbers By High Performance. *Pure & Appl. Chem.*, 63(8):1173–1182, 1991.
- [59] W. C. Young and R. G. Budynas. *Roark's Formulas for Stress and Strain*. McGraw-Hill, USA, 2002.